АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXI

10
ВЫПУСК

ОКТЯБРЬ
1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ В СССР К СОРОКОВОЙ ГОДОВЩИНЕ ВЕЛИКОЙ ОКТЯБРЬСКОЙ СОЦИАЛИСТИЧЕСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ

Великая Октябрьская социалистическая революция открывает собой овую эру не только в жизни народов СССР, но и в мировой истории.)ктябрьская революция раскрепостила творческие силы всех народов ногонационального Советского Союза и открыла трудящимся доступ о всем сокровищам культуры. Наука стала достоянием народа. Высшее бразование стало доступным для всех представителей трудящейся молоежи, желающих овладеть ее сокровищами.

В дореволюционный период наука была сосредоточена преимущественю в немногочисленных университетах и еще более малочисленных техических высших учебных заведениях.

Проявляя глубокую прозорливость, Коммунистическая партия и Соетское правительство в первые же трудные годы Советской власти притупили к развертыванию научной работы. Когда со всех сторон еще поыхало пламя гражданской войны и интервенции, в стране создавалась еть научно-исследовательских институтов. Призванные подготовить развитие отечественной промышленности, многие из этих институтов не тольо сыграли крупную роль в налаживании производства, в создании новых траслей промышленности, но также стали крупными центрами научной ысли. Назовем такие институты, как Государственный институт прикладюй химии, Государственный оптический институт, Институт высоких давений, Государственный институт азотной промышленности, Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова, Химико-фармацевтический инстиут и многие другие.

Широко развивалась сеть высших учебных заведений, готовивших квалифицированные кадры для всех областей хозяйства, культуры и общественной жизни. Высшие учебные заведения проделали также ценную работу по воспитанию кадров научных работников и преподавателей. Если отраслевых научно-исследовательских институтах главное внимание уделялось насущным запросам промышленности, то в высших учебных заведениях сосредоточилась работа по обобщению успехов и достижений, составлению учебников и научных монографий. Высшая школа тесно связана многочисленными нитями и с промышленностью и с отраслевыми институтами. Готовя кадры для химической промышленности и опираясь на опыт промышленности, она создает тот научный фундамент, который необходим для промышленности ближайшего будущего.

Большие средства и возможности были предоставлены правительством академиям наук. В отличие от зарубежных академий наук, в Советском

Союзе академии наук представляют мощную систему научных институтов, исследовательских станций, постоянных экспедиций, издательств и т. д. Такие институты в системе Академии наук СССР, как Институт физической химии, Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Институт химической физики, Институт геохимии им. В. И. Вернадского и ряд филиалов АН СССР, стали крупными центрами физико-химических исследований.

Работы советских ученых в области физической химии достойно продолжили традиции передовых отечественных исследователей дореволюционного прошлого, значительно расширили и углубили эти исследования и создали новые оригинальные направления.

Оглядываясь на прошедшие 40 лет работы в области физической химии, мы можем с гордостью отметить, что советская физическая химия в основном оказалась достойной тех задач, которые поставлены были перед ней Советским государством и социалистическим народным хозяйством.

Развитие науки теснейшим образом связано с общими вопросами научного мировоззрения и идеологии.

Советская физическая химия, опираясь на прогрессивную диалектико-материалистическую философию, не раз давала решительный отпор чуждым науке, нездоровым научным теориям. Она боролась и борется с проникновением в науку чуждого ей мистицизма и идеализма. Развитие науки показывает, что советская наука правильно отличает жизненно верное от проявлений идеализма — в его субъективистских и формалистических разновидностях.

В краткой статье можно указать только важнейшие успехи советской физической химии за 40 лет.

Развитие кинетики газовых реакций выросло в стройное здание цепной теории, давшей ясную физическую картину сложных и разнообразных процессов в газах.

Работы школы Н. Н. Семенова определили в основном направления исследований в этой области и были высоко оценены мировой общественностью. Н. Н. Семенов был удостоен Нобелевской премии за работы по разветвленным цепным процессам.

Крупных успехов добилась советская школа электрохимиков, достижения которых многократно обсуждались на международных конгрессах и конференциях.

Советская школа физико-химического анализа заложила основы этой области и результаты полученные учениками знаменитого советского ученого Н. С. Курнакова способствовали решению крупнейших народнохозяйственных проблем.

А. Н. Бах разработал теорию окисления, оказавшую глубокое влияние на смежные области, в частности на биохимию.

Советские ученые опираясь на классические исследования Н. Д. Зелинского внесли крупный вклад в развитие теории и практики катализа.

Активно разрабатываются вопросы теории катализа в тесном переплетении с задачами химической промышленности.

Крупные успехи достигнуты в разработке основ фотосинтеза, в астности созданы модели природных фотосинтезирующих систем.

Важные результаты получены также в области кристаллохимии оверхностных явлений, коллоидной химии, коррозии и др.

Советская физическая химия за 40 лет развивалась широким фронтом. есно связанная с запросами народного хозяйства, она успешно разэшала многообразные задачи, выдвигаемые промышленностью. С учаием ученых физико-химиков разработаны и внедрены в промышленность ногочисленные новые методы производства. Вместе с тем советские изико-химики во многих областях науки выдвинули новые теоретиэские идеи, оказывающие плодотворное влияние на развитие отечетвенной и мировой науки.

Советские ученые высоко ценят поддержку Коммунистической Партии Советского правительства. Верные принципам социалистического гумаизма, советские физико-химики, изучая важнейшие научные проблемы, тремятся направлять все силы на выполнение ответственнейших народноозяйственных задач и тем способствовать развитию и процветанию Велиой Социалистической Родины.

О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИЗА. I

Н. И. Кобозев

В последнее время в нашей науке наметилась тенденция к пересмотру теории катализа. Пересмотр этот сразу же принял весьма радикальный характер, взяв под сомнение самые основные представления и факты в области катализа. Например, отрицается существование активных центров гетерогенных катализаторов [1] и предлагается признать равномерную активность всей поверхности; отрицается фиксированность активных центров и предлагается заменить их электронами, перебегающими по катионным узлам [2]; предлагается заменить само понятие активного центра, подставив вместо него представление о свободной валентности поверхности [3]; допускается [4] обратимое возникновение активных центров на поверхности в результате самого каталитического акта.

Высказывается мнение [4], что адсорбционная теория катализа вообще не способна объяснить самый факт каталитического ускорения, так как «непонятно, почему расслабление связей при адсорбции может помочь молекулам много быстрее реагировать».

Этот перечень можно было бы значительно продолжить. Однако он говорит не только о радикализме или упрощенчестве отдельных авторов, но отражает также общую неудовлетворенность современным состоянием теории катализа, которая иногда представляется в виде неупорядоченной мозаики из отдельных фактов и точек зрения. Это впечатление не вполне лишено основания, находя его в многообразии теоретических концепций в катализе и в их несогласованности, так как до сих пор никто не взял на себя труд произвести научную кодификацию теорий в катализе. Это положение говорит также о том, что катализ как теоретическая проблема химии и физики, еще не вышла из стадий активных научных исканий и не отлилась в сколько-нибудь законченную форму.

Этим, естественно, объясняется легкость возникновения новых точек зрения в катализе, многие из которых носят скорее умозрительный характер, не стремясь к контакту с опытом и оставаясь поэтому вне научного контроля. Поэтому в отношении катализа приходится повторять истины, давно уже ставшие научным трюизмом, а именно: что всякая концепция (так же как и ее критика) должна опираться на опытно определяемые параметры, должна быть сопоставлена с опытом и должна рассматриваться во взаимоотношении с ранее высказанными воззрениями. В катализе концепциями, уже имеющими определенную научную традицию, могут считаться: адсорбционная теория гетерогенного катализа Лангмюра; теория промежуточных продуктов Шилова — Шпитальского — Михаэлиса [5]; теория валентнонасыщенных «пик» Тэйлора [6], его же теория активированной адсорбции: представление Берка — Поляньи [7] об активном центре, как о комбинации ненасыщенных валентностей; теория Ленарда — Джонса о роли электронных зон металла [8]; теория адлинииации Шваба — Питча [9]; теория мультиплетов А. А. Баландина о структурном соответствии центра и превращаемой молекулы [10], теория ансамблей Н. И. Кобозева [11] об активном центре, как о валентно-ненасыщенной атомной группировке докристаллического характера.

Все эти концепции выражают развитие одной логической линии в раскрытии природы активного центра — переход от центра, как элементарной свободной валентности отдельного атома (Тэйлор) к центру как валентно-ненасыщенной *атомной структуре* (Бёрк, Поляньи, Баландин, Кобозев).

Структуре активных центров и законам их образования посвящен ряд обзорных статей в Успехах химии (см., например, [10, 12]) и в Advances on Catalysis. Предметом настоящей работы является вопрос о самом механизме гетерогенного катализа, взятом в абсорбционно-энергетическом и адсорбционно-цепном аспектах.

АДСОРБЦИОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Вопрос об ускорении химического процесса в общем виде сводится к его расчленению на такие элементарные звенья, которые имели бы наименьшую эндотермичность и, следовательно, наименьшую энергию активации. Для эндотермических элементарных процессов тепловой эффект, очевидно, выражает нижнюю границу энергии активации. В случае экзотермических элементарных актов эта граница снижается до нуля.

Катализ и есть способ расчленения сложного, самопроизвольно не идущего процесса на экзотермические или слабо эндотермические элементарные акты.

Мы начнем наш анализ с адсорбционно-энергетической стороны катализа, стараясь вносить в него минимум гипотетичности и держаться возможно ближе почвы фактов.

Так как при рассмотрении химических процессов в общей форме неизбежно исчезает возможность их количественного анализа, который мы ставим во главу угла настоящей работы, то анализ механизма гетерогенного катализа мы будем проводить на конкретном, хорошо изученном случае — гидрогенизации этиленовой связи. Наши расчеты по необходимости будут довольно подробными, так как иначе им нельзя придать убедительный, количественный характер.

ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЙ КАТАЛИЗ

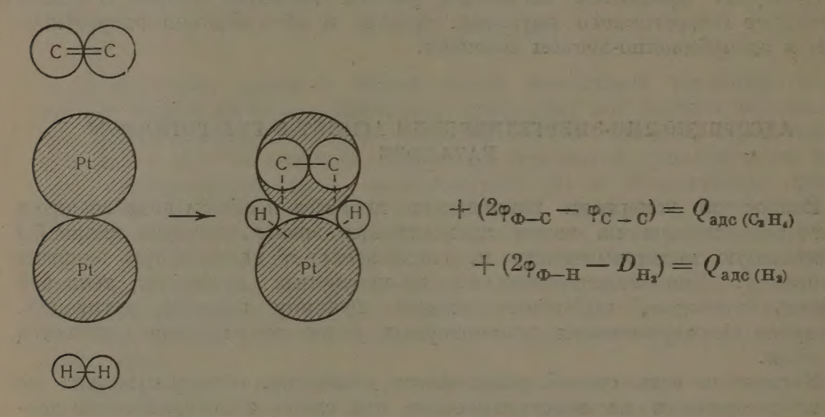
Можно считать доказанным, что гидрогенизационный катализ сопровождается активацией обоих типов связи — связи H — H и двойной углерод-углеродной связи. Этому отвечает твердо установленный факт, что всякая гидрогенизация требует двухатомного центра, например, платины или палладия. Это впервые было предположено А. А. Баландиным [10] на основе мультиплетной теории и подтверждено рядом авторов на основе теории ансамблей [13, 12]. Эти двухатомные платиновые или палладиевые центры (мультиплеты, ансамбли) представляют докристаллические структуры, адсорбированные либо на каком-нибудь инертном носителе, либо на кристаллической фазе материнского вещества катализатора. Они обладают повышенным химическим, в том числе адсорбционным, потенциалом, который соответствует их некоторой «валентности», выражающейся в способности присоединять к себе некоторое число связей

Если допустить, что ансамбль Pt_2 способен адсорбировать молекулу этилена с двумя углеродными связями плюс два атома водорода, то ему следует приписать валентность, равную четырем, которая должна рассматриваться скорее как минимальная.

ДВУХСТАДИЙНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Наиболее важной и характерной чертой любого каталитического процесса является его расчленение на две стадии: I — адсорбционную и II — реакционную (Н. И. Кобозев [14]).

I. Адсорбционная стадия — разрыв химических связей и замена одной химической связи двумя адсорбционными * (здесь Ф — символ активного центра)



$$+(2\varphi_{\Phi-C}-\varphi_{C-C})=Q_{\text{адс}\,(C_2H_4)}$$

$$+(2\varphi_{\Phi-H}-D_{H_2})=Q_{\text{адс}\,(H_2)}$$

II. Реакционная стадия — преобразование адсорбционных связей в химические с заменой двух адсорбционных на одну химическую:

(*а*)

$$+[\varphi_{C-H}-(\varphi_{\Phi-H}+\varphi_{\Phi-C})]=Q_r$$

\+ (*б*) — повторение стадии II,*а* со второй связью Ф — Н и Ф — С с тем же энергетическим эффектом (Q_r).

Адсорбционная стадия отвечает активации превращаемых молекул путем их присоединения к активному центру, сопровождающемуся разрывом химических связей между атомами с заменой их адсорбционными связями с катализатором. При этом на каждую разрываемую химическую связь образуются две связи адсорбционных. Если сумма энергий z активных химических связей до адсорбции составляет $\sum_1^z \varphi_{(\text{хим})}$, а сумма теплот адсорбции всех n компонентов (например, водорода и этилена) будет $\sum_1^n Q_{(\text{адс})}$, то суммарная энергия адсорбционных связей составит

$$\sum_1^{2z}\varphi_{(\text{адс})}=\sum_1^{z}\varphi_{(\text{хим})}+\sum_1^{n}Q_{\text{адс}}. \qquad (1)$$

Отсюда средняя энергия адсорбционной связи будет

$$\overline{\varphi}_{(\text{адс})}=\frac{\sum_1^z \varphi_{(\text{хим})}+\sum_1^n Q_{(\text{адс})}}{2z}=\frac{\overline{\varphi}_{(\text{хим})}}{2}+\frac{n}{2z}\overline{Q}_{\text{адс}}, \qquad (2)$$

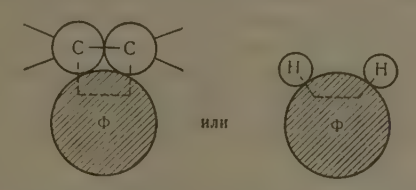
---

* На схемах вместо молекулы этилена показана лишь двойная углерод-углеродная связь.

где $\overline{\varphi}_{(\text{хим})}$ — средняя энергия химической связи до адсорбции, $\overline{Q}_{(\text{адс})}$ — средняя теплота адсорбции превращаемых частиц. Из этого соотношения видно, что если теплоты адсорбции не слишком велики, то средняя энергия адсорбционной связи должна быть значительно (до двух раз) меньше средней энергии химической связи.

Это обстоятельство, имеющее фундаментальное значение для катализа, было впервые отмечено Поляньи [15] в 1921 г.

Таким образом, деформация связей при катализе может рассматриваться как замена одной химической связи парой адсорбционных, и установление связи между реагирующими атомами через активный центр (Ф), как через третье «контактное» тело*.



Вторая реакционная стадия отвечает преобразованию адсорбционных связей с образованием или конечного продукта реакции, или, что более вероятно, промежуточного адсорбированного радикала, например C_2H_5, NH_2, OH и т. п., закрепленного своей валентностью на катализаторе, как это изображено на приведенной выше схеме.

Мы видим, что во второй реакционной стадии катализа число превращаемых активных связей снижается и становится равным числу активных связей в исходной системе, что естественно, поскольку был взят процесс, идущий без перемены валентности. Также обратим особенно внимание на то, что на обеих стадиях катализа не происходит образования свободных валентностей или связей, так как все размыкающиеся связи в первой стадии немедленно насыщаются за счет адсорбционного потенциала активного центра, а в реакционной — за счет образования новых химических связей. Подчеркнем, что, поскольку в качестве определяющего параметра взята энергия связи, зависящая только от начального и конечного состояний отрываемых атомов, то проводимые рассуждения справедливы независимо от типа связи (одно- или двухэлектронная, электростатическая и др.)

Термодинамика адсорбционной стадии. Теперь мы разберем энергетику гидрогенизационного катализа на каждой его стадии.

Мы рассмотрим некоторый «идеальный катализатор», который обеспечил бы наилучшее протекание каталитического процесса, и затем сравним этот идеальный случай с реальным. Такой идеальный катализатор должен обеспечить, во-первых, достаточную адсорбцию реагирующих компонентов (т. е. этилена и водорода) и, во-вторых, минимальную эндотермичность, а желательно, даже экзотермичность обеих стадий катализа — адсорбционной и реакционной.

Для того чтобы адсорбционное равновесие обеспечивало достаточное заполнение поверхности (например, 0,1), необходимо, чтобы стандартная свободная энергия адсорбции или изобарный термодинамический потен-

---

* Нами [16], а впоследствии и другими авторами [17], было показано, что адсорбированные частицы (атомы) влияют друг на друга через взаимное снижение адсорбционного потенциала поверхности, что вызывает возникновение между ними сил отталкивания. Благодаря этому очередность разрыва адсорбционных связей будет влиять на их прочность, например, отрыв первого H-атома от активного центра будет требовать меньше энергии, чем второго: $\partial\varphi_z/\partial z < 0$, что должно учитываться при детальном анализе процесса.

циал имели в термодинамических знаках достаточную отрицательную величину.

Однако нужно принять во внимание, что при адсорбции происходит одновременно и значительное падение энтропии вследствие закрепления молекул.

Таким образом, минимальный тепловый эффект адсорбции должен быть таков, чтобы компенсировать этот энтропийный дефицит:

$$-|\Delta F_{\text{адс}}| = -|\Delta U_{\text{адс}}| + T|\Delta S_{\text{адс}}| \tag{3}$$

где $|\Delta F_{\text{адс}}|\,\Delta U_{\text{адс}}$ и $|\Delta S_{\text{адс}}|$ — абсолютные значения стандартного изменения F, U и S при адсорбции.

Теоретические и экспериментальные величины энтропии адсорбции имеются в литературе [17] для разного состояния адсорбированного слоя. В случае подвижной адсорбции, которая ближе отвечает случаю катализа и при не очень большой энергии адсорбционных связей, убыль энтропии при адсорбции близка для разных молекул (CO, O_2, этан) и составляет 17 э. е. (при стандартных состояниях: газ, $P = 1$ *атм* и адсорбционный слой $\alpha = 0{,}5$).

В случае адсорбции водорода с диссоциацией на атомы убыль энтропии для незакрепленных частиц должна учитывать появление новых трансляционных степеней свободы. Расчет можно сделать, воспользовавшись, например, установленной нами энтропийной правильностью [18], согласно которой образованию 1 *г-моля* газообразного продукта отвечает увеличение энтропии приблизительно на 23 э. е. (при стандартных условиях $P = 1$ *атм*). Тогда изменение энтропии при адсорбции H_2 ($S_{\text{адс}} - S_{\text{газ}}$) выразится:

$$\Delta S_{\text{адс } H_2} = +23 + 2R \ln \frac{c_{\text{газ (1 атм)}}}{c_{\text{адс H}(\alpha=0,5)}} = -18{,}4 \text{ э. е.} \tag{4}$$

Таким образом, убыль энтропии и в этом случае близка к двум десяткам энтропийных единиц на моль. Свободная энергия адсорбции, требующаяся для создания (при $P = 1$ *атм*) слоя с заполнением поверхности 0,1 (что уже достаточно для катализа), определится из уравнения:

$$\Delta F_{\text{адс } H_2} = RT \ln\left(\frac{\alpha}{0{,}5}\right)^2 = 1380 \lg (0{,}2)^2 \approx -2 \text{ ккал} \tag{5}$$

в круглых цифрах и при тех же стандартных условиях, что и для ΔS°.

Аналогично найдем для адсорбции этилена:

$$\Delta F_{\text{адс } C_2H_4} \approx -1 \text{ ккал.} \tag{6}$$

Отсюда изменение полной энергии при адсорбции водорода и этилена составит при $T = 300°$K:

$$\Delta U_{\text{адс } H_2} = -2 - 300 \cdot 18{,}4 \approx -7{,}5 \text{ ккал/моль } H_2 \tag{7}$$

и соответственно теплота адсорбции

$$Q_{\text{адс } H_2} = +7{,}5 \text{ ккал/моль } H_2; \tag{8}$$

$$\Delta U_{\text{адс } C_2H_4} = -6 \text{ ккал/моль } C_2H_4;$$

соответственно

$$Q_{\text{адс } C_2H_4} = +6 \text{ ккал/моль } C_2H_4.$$

Отсюда энергия адсорбционных связей водорода и углерода на «идеальном катализаторе» будет:

$$\varphi_{\Phi-H} = \frac{D_{H_2} + Q_{адс\ H_2}}{2} = 55\ \textit{ккал/г-атом}\ H\ (\text{что близко к } D_{\frac{H_2}{2}}); \quad (9)$$

$$\varphi_{\Phi-C} = \frac{\varphi_{\underset{|\ \ |}{C-C}} + Q_{адс\ C_2H_4}}{2} = 22\ \textit{ккал/связь}\ (\text{что близко к } \tfrac{1}{2}\varphi_{\underset{|\ \ |}{C-C}} = 19\ \textit{ккал}). \quad (10)$$

Отсюда средняя энергия химической связи до адсорбции

$$\overline{\varphi}_{(хим)} = \frac{\varphi_{\underset{|\ \ |}{C-C}} + D_{H_2}}{2} = 70\ \textit{ккал/связь}. \quad (11)$$

Средняя же энергия адсорбционной связи на активном центре

$$\overline{\varphi}_{(адс)} = \frac{\varphi_{\Phi-H} + \varphi_{\Phi-C}}{2} \approx 38\ \textit{ккал/связь}. \quad (12)$$

Таким образом средняя энергия связи при адсорбции падает в 1,9 раза.

Знание величин энергий связей атомов водорода и углерода с активным центром позволяет рассчитать тепловые эффекты всех элементарных звеньев катализа.

Первая адсорбционная стадия имеет положительный тепловой эффект, соответственно равный для этилена $Q_{адс\ C_2H_4} = +6$ *ккал* и для водорода $Q_{адс\ H_2} = +7{,}5$ *ккал*.

Вторая реакционная стадия при значениях энергии связи, соответствующих этим теплотам адсорбции, также является экзотермической в обоих своих звеньях (а и б) — в образовании адсорбированного радикала C_2H_5 и в его гидрировании до этилена; тепловой эффект обеих этих стадий составляет $Q_r = 9$ *ккал*/Н-атом.

Из приведенных соотношений можно найти те величины энергий связей и теплот адсорбции водорода и этилена, которые уже вызывают эндотермичность I и II стадий катализа.

Для адсорбционной стадии эта эндотермичность возникает при

$$\varphi_{\Phi-H} < \frac{D_{H_2}}{2}\ (\text{т. е. } 51{,}5\ \textit{ккал/г-атом}\ H);$$
$$\varphi_{\Phi-C} < \frac{1}{2}\varphi_{\underset{|\ \ |}{C-C}}\ (\text{т. е. } 19\ \textit{ккал/связь}). \quad (13)$$

Для реакционной стадии найдем это условие, выразив $\varphi_{\Phi-H}$ и $\varphi_{\Phi-C}$ через соответствующие теплоты адсорбции и подставив их в выражении для энергии этой стадии (см. схему 1). Получим:

$$Q_r = \left[\varphi_{C-H} - \frac{D_{H_2} + \varphi_{\underset{|\ \ |}{C-C}} + Q_{адс\ H_2} + Q_{адс\ C_2H_4}}{2}\right] = \left(9 - \frac{\Sigma Q_{адс}}{2}\right). \quad (14)$$

Отсюда суммарная теплота адсорбции, с которой начинается эндотермичность II стадии, составит

$$\Sigma Q_{адс} > 18\ \textit{ккал}. \quad (15)$$

Таким образом, даже значительное падение полной энергии реагирующих молекул на адсорбционной стадии не создает эндотермичности ни в одном звене катализа, т. е. не ставит перед процессом термодинамических препятствий.

Как видно, изображенная схема катализа позволяет разбить каталитический процесс на четыре элементарных акта экзотермического характера: адсорбцию этилена, адсорбцию водорода, взаимодействие первого и затем второго атома водорода с адсорбированным этиленом.

Энергия активации обеих стадий катализа. Важно отметить, что каждый из этих процессов может считаться процессом *элементарным*, т. е. таким, у которого преобразование связей совершается практически в один акт*. Действительно, ни один из этих процессов не включает превращения более чем трех связей между закрепленными частицами, т. е. все они построены по типу

$$[\Phi] \overset{-A}{\underset{-B}{}} \rightarrow [\Phi] \overset{A}{\underset{B}{|}},$$

выражая преобразование двух адсорбционных связей в одну химическую. Можно думать, что энергия активации таких элементарных экзотермических процессов между закрепленными частицами должна быть достаточно мала.

Но можно и не останавливаться на этом допущении, а приписать каждому этому акту энергию активации, построенную по следующему принципу: энергия активации представляет алгебраическую сумму эквивалентов превращаемых связей, помноженных на соответствующие коэффициенты — α, α', β, β', β'' и т. д., которые определяются потенциальными кривыми связей H — H, Ф — H, C — C, Ф — C и C — H:

Энергия активации адсорбционной стадии

$$\varepsilon_{a(H_2)} = -(\alpha' D_{H_2} - 2\alpha\varphi_{\Phi-H}),$$
$$\varepsilon_{a(C_2H_4)} = -(\gamma'\varphi_{\underset{|}{C}-\underset{|}{C}} - 2\gamma\varphi_{\Phi-C}). \qquad (16)$$

Энергия активации реакционной стадии

$$\varepsilon_r = -[\beta\varphi_{\Phi-H} - (\beta'\varphi_{C-H} - \beta''\varphi_{\Phi-C})]. \qquad (17)$$

Эти коэффициенты, очевидно, должны быть меньше единицы, и вариация их способна обусловить появление отрицательных энергетических эффектов, т. е. некоторых барьеров, при перемещении связей на описанных стадиях. Величина этих коэффициентов могла бы быть определена на основе функции Морзе, если бы она была известна для

---

* Для этого нужно, чтобы длительность акта не выходила за пределы квантово-механической одновременности событий, т. е. за пределы временного интервала $\Delta t_{мин}$, даваемого соотношением неопределенности: $\Delta t_{мин} = h/\Delta E_{макс}$. Величина $\Delta E_{макс}$ определяется энергией распада активного комплекса $[\Phi]\overset{\cdots A}{\underset{\cdots B}{}}$ на свободные атомы или радикалы A, B и активный центр [Ф]. Согласно нашей работе [19], $\Delta E_{макс} = \varphi_A + \varphi_B - \varepsilon$, где φ_A и φ_B энергии связи A и B с центром Ф, ε — истинная энергия активации. Отсюда наименьший «интервал одновременности» $\Delta t_{мин}$ будет иметь порядок $\sim 10^{-15}$ сек. В этой же работе показано, что в случае образования долгоживущего «смешанного активного комплекса», через который идут мономолекулярные превращения, его временная длина τ (определяющая $\Delta t_{мин}$) может достигать 10^{-9} сек. Следовательно, «интервал одновременности» при химических реакциях составляет от 10^{-15} до 10^{-9} сек, т. е. в среднем геометрическом $\sim 10^{-12}$ сек. что достаточно для превращения двух-трех связей в один элементарный акт.

адсорбционных комплексов, чего, к сожалению, не имеется. Поэтому здесь приходится пользоваться аналогией с двухатомными молекулами и их реакциями с атомами.

Если обратиться к ряду расчетов, имеющихся в литературе, например Эйринга, Гиршфельдера, Поляньи, Вигнера и др. [20], то можно увидеть, что реакции того типа, к которым принадлежит адсорбция с разрывом одной химической связи и с закреплением двух адсорбционных, или перенос одного атома водорода от атома катализатора к закрепленной С-связи близки к реакциям типа:

$$XY + Z \rightarrow X + YZ \text{ или } X\begin{matrix}Y\\Z\end{matrix} \rightarrow X + YZ,$$

для которых энергия активации составляет примерно от 5 до 15% от энергии разрываемых связей. Следовательно, для энергии активации адсорбции водорода следует принять величину порядка 10 *ккал*, для энергии активации адсорбции этилена — порядка 4 *ккал* и т. д. Соответственно энергии активации транспорта адсорбированного Н-атома к адсорбированной С-связи можно представить как $\sim 0,1$ от суммы энергий адсорбционных связей водорода и углерода $\varphi_{Ф-H} + \varphi_{Ф-C}$, которая составляет около 80 *ккал*, откуда энергия активации составит около 8 *ккал* (подробней см. ниже).

Таким образом, энергия активации гидрогенизационного катализа должна лежать между нулем и примерно 10 *ккал*, т. е. являться достаточно малой величиной. Соответственно этому температура гидрирования этилена должна быть достаточно низкой (не выше 100°С).

Оба эти вывода представляют следствие один из другого и являются взаимной проверкой, как мы увидим, хорошо подтверждающейся на опыте (см. ниже). Воспользовавшись указанными границами значений коэффициентов α, α' и т. д. и соотношениями (16) и (17), можно ближе оценить энергию активации гидрогенизационного катализа. Однако предварительно укажем на следующее: если обратиться к выражению энергии активации для I и II стадий катализа, записанных в виде уравнений (16) и (17), то в них можно заметить важную особенность, заключающуюся в том, что энергия активации адсорбционной стадии у м е н ь ш а е т с я с увеличением энергии адсорбционных связей активируемых компонентов т. е. Н-атома и С-связи, в то время как энергия активации реакционной стадии, наоборот, у в е л и ч и в а е т с я с усилением этих же адсорбционных связей. Это ясно видно из того, что величины $\varphi_{Ф-H}$ и $\varphi_{Ф-C}$ входят с разными знаками в ε_a и ε_r.

Из этой антибатности сразу же вытекает два важных вывода: первый — о наличии оптимальной энергии адсорбционной связи при катализе, и второй — о перемещении энергетического торможения катализа с I на II стадию при увеличении энергии адсорбционной связи активируемого компонента с активным центром (рис. 1).

Аналитически можно показать, что оптимальная энергия связи, соответствующая минимальной энергии активации, будет отвечать такой величине, при которой активационные барьеры обеих стадий оказываются одинаковыми. Считая, например, что энергетические барьеры сосредоточены на стадии адсорбции водорода и на элементарном акте гидрирования, выражаемом стадией II, *а* и II, *б*, мы получим следующее условие для определения оптимальной энергии связи Ф — Н (аналогично и Ф — С):

$$\varepsilon_{кат} = \varepsilon_{адс} = \varepsilon_r, \tag{18}$$

откуда эта оптимальная энергия связи выразится

$$\varphi_{Ф-H\,(опт)} = \frac{\alpha' D_{H_2} + \beta' \varphi_{C-H} - \beta'' \varphi_{Ф-C}}{2\alpha + \beta}. \tag{19}$$

Отсюда можно найти минимальную энергию активации, выражаемую следующим выражением:

$$\varepsilon_{\text{кат (мин)}} = \frac{\beta\alpha' D_{H_2} - 2\alpha\,[\beta'\varphi_{C-H} - \beta''\varphi_{\Phi-C}]}{2\alpha + \beta}. \qquad (20)$$

Разумеется, все эти выражения справедливы только для таких значений коэффициентов α, α', β и т. д., которые дают отрицательную величину для соответствующих энергий активации.

Мы не можем выполнить точный расчет $\varphi_{\Phi-H\,(\text{опт})}$ и отвечающего ей минимального значения энергии активации, так как, как уже указывалось, коэффициенты уравнения Морзе для адсорбционных комплексов неизвестны. Но все же некоторую оценку, приближающуюся к действительности, можно произвести, если допустить примерное равенство коэффициентов, входящих в уравнение (20). В этом случае в выражении для оптимальной энергии связи, например атома водорода, величины всех коэффициентов сокращаются и уравнение принимает следующий простой вид

$$\varphi_{\Phi-H\,(\text{опт})} \approx \frac{D_{H_2} + \varphi_{C-H} - \varphi_{\Phi-C}}{3} = 56\ \textit{ккал}. \qquad (21)$$

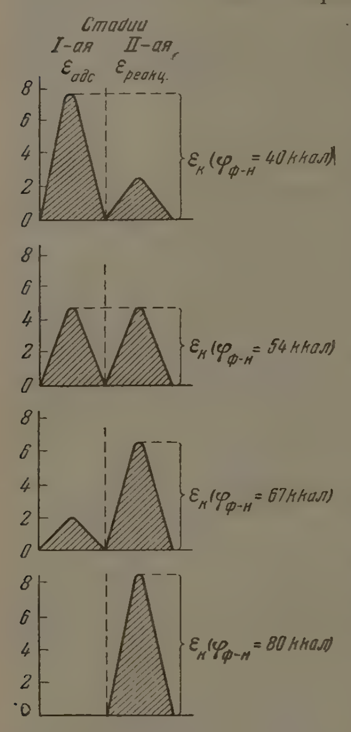


Рис. 1

В этом уравнении все величины известны: теплота диссоциации водорода (103 *ккал*), энергия связи C — H (86 *ккал*) и энергия адсорбционной связи углерода, которая по условию равна 22 *ккал* (см. выше). Если подставить все эти величины, то мы получим для оптимального значения энергии связа H-атома с активным центром—величину 56 *ккал*, близкую к половине энергии диссоциации молекулы H_2 и почти точно совпадающую с тем значением, которое мы получили выше для теплоты адсорбции, обеспечивающей достаточное заполнение активных центров атомарным водородом. Там величина $\varphi_{\Phi-H}$ составляла 55 *ккал*.

Если сопоставить эти расчетные величины с опытными данными, полученными, например из теплоты адсорбции, или из электрохимического отношения металлов к водороду, то мы здесь также найдем весьма хорошее согласие. Так, например, из электрохимических данных для платиновых катодов энергия связи Pt — H, вычисляемая по адсорбционной теории перенапряжения, имеет порядок 50 *ккал* [21]. Если обратиться к теплотам адсорбции, то для никеля энергия связи Ni — H по мере заполнения поверхности снижается от 65 до 57 *ккал г-атом* H. Ту же величину дает и железо. В случае вольфрама энергия связи больше и составляет (при переходе от малых к большим заполнениям) от 74 до 58 *ккал*. [22].

Как видно, все эти величины в своей нижней границе очень близко лежат к вычисленной величине — 56 *ккал*. Этот факт позволяет понять, почему одноатомные ансамбли (Pt, Pd и т. д.), обладающие слишком

большим адсорбционным потенциалом, уступают роль активных центров менее насыщенным двухатомным группировкам.

Можно количественно оценить энергию активации гидрогенизационного катализа, задавшись значениями коэффициентов α, α', β, β', β'', т. е. различными параметрами потенциальных кривых для превращаемых связей.

Результаты этого расчета приведены в табл. 1. Из нее видно, что даже сильная вариация коэффициентов слабо меняет значения $\varphi_{\Phi-H\ (опт)}$, которые колеблются между 50 и 54 *ккал/моль*. Энергия же активации при увеличении этих коэффициентов, наоборот, закономерно растет приблизительно от 3 до 11 *ккал*, составляя в среднем ~ 6,5 *ккал*.

Таблица 1

α	α'	β	β'	β''	$\varphi_{\Phi-H\ (опт)}$ *ккал*	$\varepsilon_{кат\ (мин)}$ *ккал*
0,07	0,1	0,1	0,03	0,03	51	3,2
0,1	0,15	0,15	0,05	0,05	54	4,6
0,15	0,2	0,2	0,1	0,1	54	4,4
0,3	0,4	0,4	0,2	0,2	54	8,8
0,5	0,6	0,6	0,3	0,3	50,6	11,2

Найденная энергия связи $\varphi_{\Phi-H\ (опт)}$, как мы видели, хорошо подтверждается опытом. Малые значения энергии активации при гидрогенизационном катализе также стоят в согласии с экспериментальным материалом, как это показывает табл. 2, взятая из нашей работы с А. Н. Мальцевым [13 б].

Таблица 2

Сводка значений энергий активаций гидрирования этиленовых углеводородов на Pt, Ni, Fe

Углеводород	Катализатор	Температурный интервал, °C	Энергия активации, *ккал/моль*
C_2H_4	Pt на силикагеле	100—150	6,8 (Pt_2)
C_2H_4	Pt „ „	100—150	10,9 (Pt_1)
C_2H_4	Pt „ „	44—138	4,3
C_2H_4	Pt „ „	20—100	3,5
C_2H_4	Ni-пластинка	—23 до 50	5,0
C_2H_4	Платинированная Pt-фольга	0—150	10,0
C_2H_4	Ni-катализатор	0—78	6,0
C_2H_4	2,9% Fe контакт, промотированный 0,3% Cu	—84 до 25	2,0
C_2H_4	1% Ni-контакт на угле	0—75	3,6
C_3H_6	1% Ni „ „	0—75	4,8
C_4H_8	1% Ni „ „	0—75	5,6—6,8
C_2H_4	Ni-фольга	73—137	3,2
C_2H_4	Fe-катализатор	20—50	4,2
C_3H_5	Fe „	—5 до 61	3,2
C_4H_8	Fe „	2,9—20	2,8
C_2H_4	Fe на огнеупоре	0—20	6,2
			В среднем 5,1 *ккал*

Хотя энергии активации, приведенные в табл. 2, являются кажущимися, так как они не исправлены на теплоты адсорбции и десорбции компонентов, но, благодаря большому числу случаев, можно считать, что они в среднем отражают реальное значение энергии активации и по-

зволяют сделать вывод о ее малости ($\sim$5 *ккал*). Это подтверждается и температурами гидрирования, которые в ряде случаев спускаются значительно ниже нуля *.

К этому анализу, который представляет усовершенствование наших расчетов 1930—1946 гг. [14 а], близки по ходу мысли некоторые работы А. А. Баландина [14 б] и недавняя статья М. И. Темкина [14 в] в настоящем журнале. Это показывает, что начинает нащупываться некоторый общий подход к энергетике катализа. Конечные результаты наших расчетов имеют более общий вид и отличны от указанных авторов, так как мы учитываем различный тип потенциальных кривых превращаемых связей (коэффициенты α, α', β, β' и т. д.), что, как видно из табл. 1, может менять энергию активации в несколько раз. Упрощенное решение задачи на экстремум дает для оптимальной энергии связи простейшее уравнение типа [21], которое встречалось в наших первых работах и впоследствии было вновь выведено М. И. Темкиным в указанной статье.

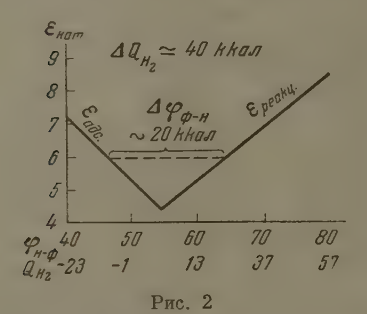


Рис. 2

Нужно подчеркнуть, что хотя энергия активации имеет минимальное, а скорость катализа максимальное значение, при некоторой определенной энергии связи Н-атома и С-атома с активным центром, однако существует довольно широкая область этих величин, в которой энергия активации все же остается на достаточном малом уровне. Эту область позволяет оценить график, приведенный на рис. 2, который показывает, что малый уровень энергии активации (порядка 6 *ккал*) отвечает интервалу энергии связи атома водорода около 20 *ккал* и интервалу теплоты адсорбции около 35 *ккал*.

Как видно, экспериментальные значения энергии связи, находимые из теплот адсорбции, вполне укладываются в этот интервал. Это тем более существенно, что эти термохимические данные относятся как раз к активным гидрогенизационным катализаторам и, таким образом, показывают, что гидрогенизационный катализ может идти с большой скоростью (т. е. с малой истинной энергией активации) в значительном диапазоне энергии связи, а следовательно, и теплоты адсорбции.

Эта теплота адсорбции и по нашему расчету и по опытным литературным данным, естественно, является положительной величиной. У нас она составляет для водорода около $+7$ *ккал / моль*. H_2, по литературным данным, колеблется от $+10$ до $+30$ *кка/лмоль* H_2.

Как показывает анализ, положительная теплота адсорбции нисколько не мешает активированию реагирующих компонентов, несмотря на падение их полной энергии. Причиной этого является, во-первых, «размножение» связей при адсорбции, вследствие чего средняя энергия адсорбционной связи снижается даже при значительном выделении тепла [см. уравнение (2)]; и, во-вторых, существование довольно значительного энергетического «зазора» между адсорбционной и реакционной стадиями катализа, в результате чего во второй стадии не появляется термодинамического торможения (эндотермичности) даже при значительной положительной теплоте адсорбции.

Мы уже определили ту теплоту адсорбции, с которой начинается это торможение. Этот суммарный тепловой эффект, равный $\sim$20 *ккал / моль*, совпадает со средней теплотой адсорбции водорода на никеле и железе. Таким образом даже значительный тепловой эффект еще не создает обязательного, т. е. термодинамического торможения катализа. Этим, естественно, разрешаются недоумения [3.4] — каким образом положительная теплота адсорбции, снижающая полную энергию молекулы, не препятствует ее активации.

---

* Согласно нашим данным, энергия активации гидрирования этилена на двухатомных центрах Pt_2 которую можно считать приближающейся к истинной, составляет около 7 *ккал*. На одноатомных же центрах она заметно выше, достигая 11 *ккал*. Это стоит в согласии с большей энергией адсорбции водорода на слабо заполненной поверхности.

Сопоставление рассчитанных и опытных энергетических параметров гидрогенизационного катализа показывает, что наш «идеальный катали-атор» оказывается весьма близким к группе наиболее активных гидро-енизационных катализаторов Pt, Pd, Ni, Fe, которые, таким образом, аходятся близко к максимуму гидрогенизационной активности.

ГОМОГЕННО-ЦЕПНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ

В плане поставленной задачи представляется существенным сравнить нергетику гетерогенно-каталитического гидрирования с энергетикой го-огенно-цепного процесса.

Гидрирование этилена в газовой фазе:

$$C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6 + 32 \textit{ ккал}$$

редставляет довольно сильно экзометрический процесс, состоящий в перестройке етырех химических связей: $H-H$, $C=C$ и двух связей $C-H$. Если бы все эти етыре связи успевали за время соударения претерпевать превращение, изображенное аписанным уравнением, то подобная реакция нуждалась бы в очень малой энергии ктивации. Однако элементарный процесс практически никогда не охватывает пере-тройку четырех связей, особенно если она происходит с нефиксированными моле-улами в газовой фазе. Поэтому гидрирование этилена в газовой фазе разбивается на олее элементарные звенья, каждое из которых представляет собой комбинацию, со-тветствующую изменению меньшего числа связей. Таким элементарным звеном может ыть, например, разрыв связей в молекуле водорода с образованием атомов водорода:

$$H_2 \rightarrow 2H - 103 \textit{ ккал.}$$

Эта реакция резко эндотермична, зато, как известно, атомы водорода легко гид-ируют этилен.

Другой возможный объемный процесс, состоящий в перестройке трех связей, что ля объема, по-видимому, является пределом, выражается схемой, в первом звене оторой молекула этилена при соударении с молекулой водорода дает радикал C_2H_5 атом водорода.

1. Разрыв связей и возникновение двух свободных валентностей:

$$\begin{array}{c}H_2C\\ \Vert\\ H_2C\end{array} + \begin{array}{c}H\\ |\\ H\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}H_3C\\ |\\ H_2C\end{array} + \overset{|}{H} - (D_{H_2} + \varphi_{\underset{|}{C}-\underset{|}{C}} - \varphi_{C-H}) = Q_1 = -55 \textit{ ккал.}$$

II. Обмен связями с сохранением свободной валентности:

$$\text{а)}\quad \begin{array}{c}H_3C\\ \\ H_2C\end{array} + \begin{array}{c}H\\ |\\ H\end{array} \rightarrow \begin{array}{c}H_3C\\ |\\ H_3C\end{array} + \overset{|}{H} - (D_{H_2} - \varphi_{C-H}) = Q_{II,a} = -17 \textit{ ккал;}$$

$$\text{б)}\quad \begin{array}{c}H_2C\\ \Vert\\ H_2C\end{array} + \overset{|}{H} \rightarrow \begin{array}{c}H_3C\\ |\\ H_2C-\end{array} + (\varphi_{C-H} - \varphi_{\underset{|}{C}-\underset{|}{\dot{C}}}) = Q_{II,б} = +48 \textit{ ккал.}$$

атрата энергии на этот процесс также велика (55 *ккал*), но значительно меньше, чем ри активации водорода.

Не вполне исключена возможность такого процесса:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{c}H_2C\\ \Vert\\ H_2C\end{array} + (\text{быстрая частица}) \rightarrow \begin{array}{c}H_2C^-\\ |\\ H_2C^-\end{array} + (\text{медленная частица}) - 38 \textit{ ккал.}$$

$$\text{II.}\quad \begin{array}{c}H_2C-\\ |\\ H_2C-\end{array} + H_2 \rightarrow \begin{array}{c}H_2C-\\ |\\ H_3C\end{array} + H - 17 \textit{ ккал} \text{ и т. д.}$$

н является энергетически наиболее выгодным, и его первое звено отвечает разрыву сего лишь одной связи. Но зато длительность жизни бирадикала $\begin{array}{c}-CH_2\\ |\\ -CH_2\end{array}$, как пра-

вильно отмечают Н. Н. Семенов и В. В. Воеводский, должна быть очень мала и поэтому его роль в реакции не может быть значительной *.

Таким образом энергия активации гомогенного цепного гидрирования через радикалы и Н-атомы составит не менее 38 *ккал*, а вероятно, даже не менее 55 *ккал*. Это отвечает температуре процесса порядка 700—1000° С, в то время как каталитическое гидрирование этилена идет, начиная с —25° С, и его энергия активации не поднимается выше ~10 *ккал*.

Разобранное цепное гидрирование не только имеет высокий активационный барьер, но и термодинамически невозможно при обычных условиях, так как для указанных температур свободная энергия процесса

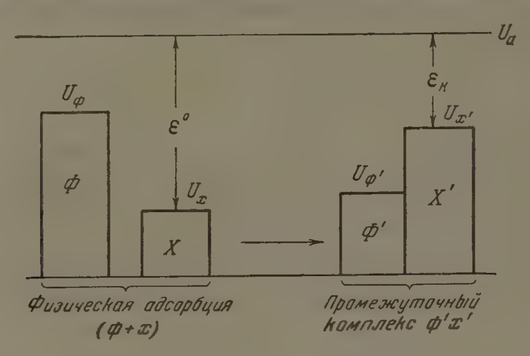


Рис. 3. $U_Ф$ — уровень энергии незанятого активного центра Ф, $U_{Ф'}$ —уровень энергии активного центра Ф′ в промежуточном комплексе Ф′X'; U_X —уровень энергии свободного субстрата X; $U_{X'}$ — уровень энергии субстрата X' в промежуточном комплексе Ф′X′; U_a — уровень активации субстрата; ε^0 — энергия активации для свободного субстрата X; $\varepsilon_к$ — энергия активации для субстрата X′ в промежуточном комплексе с катализатором Ф′X′

имеет большое положительное ($\Delta F^0_{1000°K} = +31$ *ккал*) значение и может быть компенсирована только применением очень больших давлений порядка несколько миллионов атмосфер.

Таким образом, цепное гомогенное гидрирование двойных связей вообще неосуществимо при обычном давлении и температуре, и, следовательно, цепной процесс не может конкурировать с каталитическим.

Термодинамика активационного процесса на катализаторах. До сих пор и мы рассматривали энергетику активационного процесса без учета энтропийного фактора, интересуясь лишь высотой активационного барьера. Сейчас мы постараемся углубить наш анализ.

Поскольку активные центры катализаторов представляют атомные структуры с повышенным запасом энергии (т. е. с повышенным химическим или электрическим потенциалом), то активацию молекулы субстрата, вступающей в контакт с таким центром, термодинамически можно представлять как перераспределение этой избыточной энергии между активным центром (Ф) и субстратом (X). Такой процесс изображен на приведенной выше диаграмме (рис. 3).

---

* Эти авторы почему-то считают, что разрыв одной из двойных связей в этилене и образование бирадикала требуют около 70 *ккал*. В действительности эта энергия (точнее 63 *ккал*) отвечает разрыву одинарной связи. Разрыв же обеих двойных связей требует 101 *ккал*, откуда для разрыва одной углерод-углеродной связи в этилене, т. е. для образования бирадикала $\begin{matrix}-CH_2\\|\\-CH_2\end{matrix}$ с одинарной связью, требуется 38 *ккал*.

На этой диаграмме от некоторого нулевого уровня отложены энергетические уровни активного центра и субстрата в отдельности и их же уровни в промежуточном комплексе (Ф′X′). Чтобы исключить поступательные степени свободы, не играющие существенной роли в активации субстрата, за начальное состояние системы взят субстрат, физически адсорбированный на активном центре, а за конечное — хемосорбционный промежуточный комплекс (Ф′X′). Эта диаграмма показывает, что благодаря высокому энергетическому уровню активного центра, в принципе, имеется возможность подъема энергетического уровня субстрата вплоть до уровня активации без притока энергии извне. Это отвечает протеканию реакции без энергии активации, т. е. с очень большой скоростью. Практически уровень активации расположен всегда выше уровня субстрата в промежуточном комплексе на величину $\varepsilon_к$, выражающую энергию активации каталитического процесса. Соответственно ε^0 выражает энергию активации некаталитического превращения *.

Воспользовавшись обозначениями, приведенными на диаграмме, получим следующее выражение для абсолютных значений энергии активации некаталитического и каталитического процессов:

$$\varepsilon^0 = (U_а - U_X)$$

$$\varepsilon_к = (U_а - U_{X'}). \qquad (23)$$

Если процесс $(Ф + X) \to (Ф'X')$ происходит с малым тепловым эффектом, которым можно пренебречь (что часто бывает при катализе) **, то подъем энергетического уровня субстрата в комплексе $(Ф'S')$ будет равен снижению энергетического уровня активного центра в том же комплексе:

$$\Delta U_{X',X} = -\Delta U_{Ф',Ф} \qquad (24)$$

или

$$U_{X'} = U_X + \Delta U_{Ф,Ф'}, \qquad (25)$$

где $\Delta U_{Ф,Ф'} = -\Delta U_{Ф',Ф}$ и отсюда

$$\varepsilon_к = [(U_а - U_X) - \Delta U_{Ф,Ф'}] = \varepsilon^0 - \Delta U_{Ф,Ф'} \qquad (26)$$

Это выражение показывает, что снижение энергии активации при катализе имеет своим источником повышенный энергетический уровень или потенциал активного центра и будет тем значительней, чем сильней снижается этот уровень, или потенциал, в промежуточном комплексе.

Свободная энергия активации каталитического процесса соответственно напишется:

$$\Delta F_а = F_а - F_{X'} = (U_а - U_{X'}) - T(S_а - S_{X'}). \qquad (27)$$

Прибавив и вычтя из правой части величину TS_X, получим

$$\Delta F_а = \varepsilon_к - T(S_а - S_X) + T(S_{X'} - S_X) \qquad (28)$$

или

$$\Delta F_а = \varepsilon_к - T\Delta S_а + T\Delta S_{X',X}.$$

Здесь $\Delta S_а$ выражает энтропию активации некаталитического процесса; $\Delta S_{X',X}$ — изменение энтропии при хемосорбции субстрата, т. е. при образовании промежуточного комплекса субстрата с активным центром.

* В этой схеме и в последующих рассуждениях считается, что каталитические и некаталитические превращения осуществляются при достижении молекулой субстрата (ее связями) некоторого определенного энергетического уровня $U_а$.

** Это пренебрежение тем более допустимо, что из теплового эффекта хемосорбции выключен член $T\Delta S_{пост.}$, составляющий его значительную долю.

Отсюда константа скорости превращения активированного субстрата X′ выразится

$$k_{\text{кат}} = \nu e^{-\Delta F_a/RT} = \nu e^{\Delta S_a/R} e^{-\varepsilon_K/RT} e^{-\Delta S_{X'X}/R} \qquad (29)$$

или, вводя фактор $e^{\Delta S_a/R}$, не зависящий от природы катализатора, в частный множитель, получим

$$k_{\text{кат}} = \nu' e^{-\varepsilon_K/RT} e^{-\Delta S_{X'X}/R}. \qquad (30)$$

Из этого выражения вытекает важный вывод, что повышение энтропии субстрата в промежуточном комплексе должно снижать скорость катализатора*.

Таким образом, здесь имеют место отношения, обратные активным комплексам Эйринга, повышенная энтропия которых ускоряет процесс.

Этот, неожиданный на первый взгляд, результат физически объясняется тем, что по отношению к активному состоянию $(\Phi' X')_a$ состояние субстрата в промежуточном комплексе $(\Phi' X')$ является начальным и, следовательно, повышение его энтропии должно смещать равновесие активации в сторону *начальной* неактивной формы.

Полученный принципиальный результат трудно проверить на примерах гетерогенного катализа, так как для этих процессов неизвестны энтропии перехода X в X′. Но он может быть проверен на каталитическом разложении перекиси водорода ионными катализаторами MoO_4'' и Cr_2O_7'', для которых нами [24] были определены полные, свободные энергии и энтропии образования активных промежуточных продуктов MoO_6'', MoO_8'', Cr_2O_9'' и HCr_2O_9'. В табл. 3 сопоставлены энтропии этих промежуточных комплексов с константами скоростей катализа, идущего через данный комплекс.

Таблица 3

Промежуточный комплекс	Изменение полной, свободной энергии и энтропии при разложении промежуточного комплекса (в расчете на два активных O-атома)			Константа скорости (k) при 25°C $k \cdot 10^3$ сек⁻¹ (в расчете на два актив. O-атома)
	ΔU_X, *ккал*	ΔF, *ккал*	$\Delta S_{X'X}$	
MoO_6'	+0,6	—3,5	+24,6	0,66
MoO_8''	0	—2,2	+15	0,83
Cr_2O_9''	—1,4	—1,4	0	75,0
HCr_2O_9'	—	—	ок. —29	370,0

Как видно, здесь действительно наблюдается четкая антибатная зависимость между k и $\Delta S_{X'X}$, требуемая соотношением (30). Так как активация при катализе, как мы видели, сопряжена с ослаблением и «размножением» связей субстрата при его взаимодействии с активным центром, то внутренняя энтропия хемосорбционных комплексов, как правило, должна быть повышенной по сравнению с нормальным субстратом.

Отсюда следует вывод, важный для общей теории катализа, что энтропийное торможение каталитического процесса должно представлять достаточно широкое явление, часто сопровождающее энергетическую активацию при катализе. Иными словами, — энергетическое ослабление связи в субстрате при его адсорбции является фактором, благоприятным

---

* Первые попытки учесть роль энтропийного фактора в катализе принадлежат Шефферу и Констамму [23], которые, однако, не проводили четкого различия между промежуточным продуктом и активным состоянием.

для катализа: это главный механизм каталитической активации; структурное же разрыхление комплекса, т. е. увеличение его фазового объема, наоборот, представляет для катализа факт отрицательный.

Можно примерно оценить возможную величину этого энтропийного торможения. Так как размах энтропии при химических процессах без изменения числа частиц обычно не превышает 10—20 для не очень сложных молекул (по 5—10 э. е. в отрицательную и положительную область), то энтропийное влияние промежуточного комплекса на скорость катализа составит

$$\sim e^{10/R} \div e^{20/R}, \quad \text{т. е.} \quad \sim 10^2 \div 10^4.$$

Таким образом, здесь можно ожидать весьма значительных эффектов, которые, однако, в сотни тысяч и миллионы раз уступают энергетической активации при катализе. Поэтому только в случае очень мало активных катализаторов энтропийное торможение способно подавить энергетическую активацию.

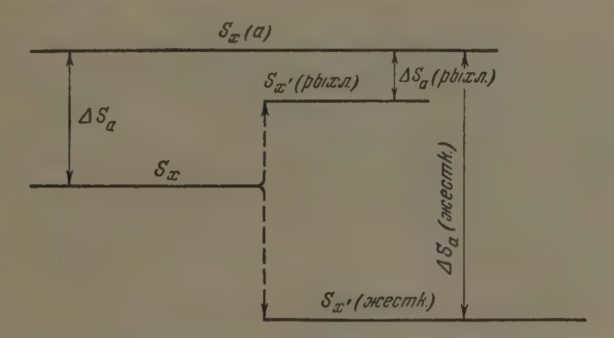


Рис. 4. S_X — внутренняя энтропия свободного субстрата X; $S_{X(a)}$ — внутренняя энтропия активного состояния субстрата; $S_X{}'_{(\text{рыхл})}$ — внутренняя энтропия субстрата в промежуточном «рыхлом» комплексе $(\Phi' X')_{(\text{рыхл.})}$; $S_X{}'_{(\text{жест.})}$ — внутренняя энтропия субстрата в промежуточном «жестком» комплексе $(\Phi' X')_{\text{жест.}}$; ΔS_a — энтропия активации свободного субстрата; $\Delta S_{(\text{рыхл})}$ — энтропия активации субстрата в рыхлом комплексе; $\Delta S_{a(\text{жестк.})}$ — энтропия активации субстрата в жестком комплексе

Энтропия промежуточного продукта (Ф′ X′) может являться не только источником торможения катализа, но и его активации, если промежуточный комплекс имеет более упорядоченную структуру, чем субстрат, и, следовательно, обладает меньшей внутренней энтропией (падение трансляционной энтропии компенсировано тепловым эффектом, обеспечивающим достаточное заполнение активных центров субстратом, см. выше).

На рис. 4 изображено изменение внутренней энтропии субстрата в двух крайних случаях катализа — с «рыхлым» и «жестким» промежуточным продуктом.

Если представить, что субстрат в «жестком» комплексе образует очень избирательную, точно фиксированную структуру, то энтропийный провал может быть при этом весьма значителен. Например, при затвердевании жидкостей со средней, по сложности, молекулярной структурой, падение молярной энтропии составляет около 15 э. е. Если «жесткий» комплекс уподобить элементу твердого тела, то энтропийный провал можно оценить приблизительно в эту величину, что отвечает энтропийному ускорению

катализа в несколько тысяч раз относительно свободного субстрата и в несколько сотен тысяч или миллионов раз относительно «рыхлого» промежуточного комплекса.

Возможно, что эти энтропийные эффекты способны привести к пониманию огромной активности сложно-структурных и в то же время высоко-избирательных природных катализаторов-ферментов.

Исключительная избирательность ферментов позволяет думать, что превращаемый субстрат фиксируется ими с большой жесткостью (т. е. с сильным снижением энтропии) на каких-то структурных элементах фермента. С другой стороны, активное состояние этого субстрата на ферменте, будучи связано с разрушением этой жесткой структуры, а иногда даже с отрывом агона (активной группы) от белкового носителя, может иметь очень высокий уровень энтропии активации. Сложность активного, опережающего комплекса в случае ферментных катализаторов может вызвать появление у него большой дополнительной τ-энтропии, способной, как было показано раньше [19], давать ускорение в сотни тысяч раз.

Тогда энтропийное ускорение при ферментном катализе за счет энтропии активации составит

$$e^{(\Delta S_{\text{x,x}'}+\Delta S_{\text{a,x}})'R} \qquad (31)$$

и может достигнуть многих миллионов раз. Возможно, именно с этим связан эффект аггравации сложных катализаторов [11]. Мельвин-Хьюз [25], пытаясь оценить на основании зависимости энергии активации от температуры число квадратичных членов, т. е. степеней свободы или связей, вовлекаемых в активацию при ферментном катализе, нашел, что это число меньше, чем при обычном катализе, т. е. фермент действует более «точно», чем обычный катализатор.

Хотя надежность такой оценки невелика, она все же может служить указанием на большую «жесткость» промежуточного комплекса (субстрат + фермент) и, следовательно, на его низкую энтропию. Таким образом, если в области обычного катализа мы скорее должны считаться с энтропийным торможением процесса, то в области сложно-структурного, биологического катализа оказывается возможным сильное энтропийное ускорение реакций.

ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫЙ КАТАЛИЗ С ВЫКЛЮЧЕННОЙ АДСОРБЦИОННОЙ СТАДИЕЙ

Общий вывод о существовании для данного вида катализа оптимальной энергии связи подтверждается всем опытом каталитических исследований.

Конкретная опытная проверка этой нашей схемы катализа была дана путем сопоставления обычного адсорбционного катализа с электродным катализом, например, обычного гидрирования непредельных связей молекулярным водородом с гидрированием подобных же связей электрохимическим водородом, когда данный металл-катализатор делается катодом и водород на нем выделяется электрическим током.

Особенностью электродного катализа является то, что в этом случае полностью выключается первая адсорбционная стадия катализа — стадия получения адсорбированных атомов водорода за счет активированной адсорбции. Эта стадия выпадает благодаря тому, что Н-атомы в готовом виде подаются на электрод-катализатор за счет внешней работы тока. Отсюда следует, что скорость электродного катализа должна определяться энергией связи совершенно иначе, чем скорость обычного адсорбционного катализа, так как в случае электродного катализа энергия связи Me — H входит не с положительным и отрицательным знаком в обе стадии, а только с положительным знаком в реакционную стадию катализа [см. уравнение (17)]. Следовательно, чем больше эта энергия, тем должна быть больше энергия активации электродного катализа (электрогидрирования) и тем, следовательно, оно должно идти трудней. С другой стороны, как было показано нами с Н. И. Некрасовым [21] и сейчас общепризнано в науке, ряд перенапряжения, начинающийся платиной и кончающийся свинцом и ртутью, есть ряд убывающей энергии связи Me—H и, следовательно, электродный катализ должен повышаться по этому ряду. Получается как будто парадоксальный вывод, что лучшими электродными катализаторами должны быть те, которые совсем не проявляют нормальной каталитической активности и даже являются ядами для обычных гидрогенизационных катализаторов.

Отсюда же следует, что все факторы, способные понижать энергию связи металла с атомами водорода, как, например, отравление каталитическими ядами (серой, мышьяком и др.) и термическое сглаживание (спекание) поверхности, должны не отравлять, а активировать электрокатализ.

Все эти выводы теории были подтверждены на опыте (табл. 4 *)

---

* Весьма яркую иллюстрацию определяющей роли энергии адсорбционной связи в катализе дает явление диффузии через металлические мембраны. Схема этого процесса точно та же, что и для катализа, лишь с тем отличием, что вторая реакционная стадия преобразуется в окклюзионную с заменой энергии присоединения

Таблица 4

Активирующее действие каталитических ядов на электрогидрирование коричной кислоты (катализ с выключенной адсорбционной стадией)

(А) Катод — железо; яд — активатор: свинец		(Б) Катод — гл. платина; яд — активатор: ртуть	
Число атомарных слоев свинца на видимой поверхности железного катода	Выход по току, %	Число атомарных слоев Hg на видимой поверхности платинового катода	Выход по току, %
0	0	0	0
0,5	15,5	1,5	11,0
1,0	21,5	3,0	25,1
1,5	30,5	4,5	30,0
3,0	40,4	6,0	31,0
6,0	44,0		
16	53,4		
Видимая поверхность свинца	60,1		

Прогрессивное снижение энергии активации электрогидрирования при активации платинового катода каталитическим ядом Hg

Концентрация яда	Энергия активации, *ккал*
0	7
10^{-4} *моль* $HgCl_2$	5,95
1,5 атомарных слоев Hg	2,3
Амальгамированная платина	1,2

Описанное обращение свойств нормального катализа при выключении адсорбционной стадии и резкое ускорение процесса при этом доказывают, во-первых, правильность двухстадийной схемы катализа и, во-вторых, то, что при нормальном гидрировании адсорбционная стадия является лимитирующей.

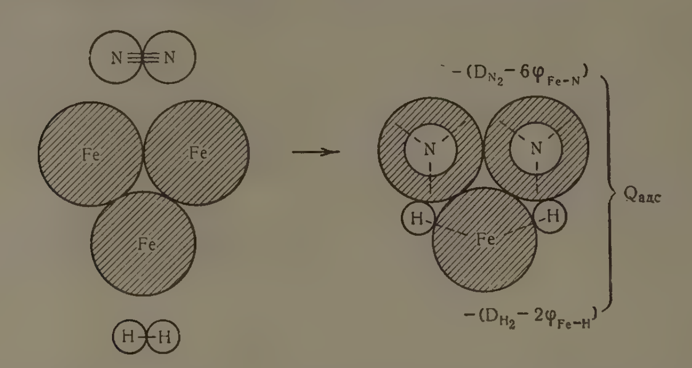
ОБОБЩЕНИЕ ДВУХСТАДИЙНОГО МЕХАНИЗМА НА ДРУГИЕ СЛУЧАИ КАТАЛИЗА

Изложенная схема катализа не ограничивается каким-либо одним типом реакций, например гидрогенизацией, но имеет общее значение. Например такие процессы, как синтез аммиака, окисление сернистого газа и другие важные случаи гетерогенного катализа, на языке этой схемы выразятся следующим образом.

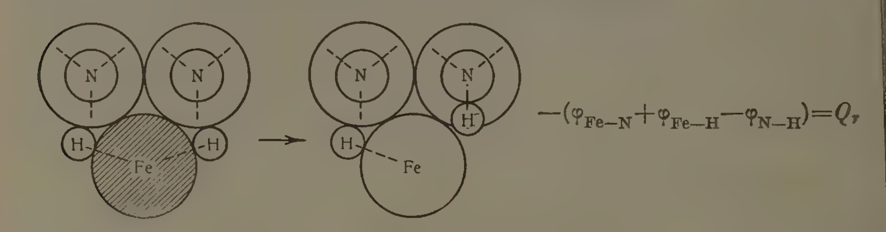
Н-атома к С-связи энергией его перехода из газовой фазы в решетку (окклюзия: $\varepsilon_{оккл} = -\beta\varphi_{Me-H} - \varphi_{оккл}$).

Переход к электродиффузии, включая адсорбционную стадию, ускоряет проникновение адсорбированных Н-атомов в решетку при уменьшении энергии связи φ_{Me-H}, и благодаря этому сообщает прохождению через поверхность металлов (палладия, железа), отравленных каталитическими ядами (ртутью, мышьяком, серой и др.), такую скорость, которая не может быть достигнута повышением давления молекулярного водорода до десятков тысяч атмосфер. В результате металлы, полностью не проницаемые для молекулярного водорода при обычной температуре, как, например, железо, будучи отравлены, начинают его почти количественно пропускать через себя при электролизе.

Синтез NH_3 на железе. *I адсорбционная стадия* — активация молекулы азота и водорода путем полного или частичного разрыва химических связей и замены их адсорбционным. Активный центр — трехатомный железный ансамбль Fe_3:



II реакционная стадия — последовательное гидрирование адсорбированного азота адсорбированным водородом:



Окисление SO_2 на платине. *I адсорбционная стадия* — адсорбционная активация молекулы кислорода. Активный центр — одноатомный ансамбль Pt_1:

$$O{=}O + Pt \longrightarrow O\,Pt\,O \quad -(D_{O_2}-2\varphi_{Pt-O})=Q_{адс}$$

II реакционная стадия — реакция адсорбированного кислорода с молекулой SO_2:

$$O\,Pt\,O + SO_2 \longrightarrow O\,Pt + SO_3 \quad -(\varphi_{Pt-O}-\varphi_{SO_2-O})=Q_r$$

Той же схеме подчиняется и простейший процесс: **каталитическая диссоциация двухатомной молекулы** X_2. *I адсорбционная стадия* — адсорбция с диссоциацией на атомы:

$$[\Phi] + \begin{matrix} X \\ | \\ X \end{matrix} \rightarrow [\Phi]^{-X}_{-X} - (D_{X_2} - 2\varphi_{\Phi-X}) = Q_{\text{адс}}$$

II реакционная стадия — последовательное испарение X-атомов в объем:

$$[\Phi]^{-X}_{-X} \rightarrow [\Phi]^{-X} + \overset{|}{X} - \varphi_{\Phi-X} = Q_r$$

Минимальная энергия активации этого процесса отвечает условию

$$D_{X_2} - 2\varphi_{\Phi-X} = \varphi_{\Phi-X}.$$

Откуда

$$\varphi_{\Phi-X\,(\text{опт})} = \frac{1}{3} D_{X_2}. \qquad (32)$$

Для не слишком прочных молекул, как, например, Br_2, Cl_2, такая каталитическая диссоциация с отдачей атомов в объем (конечно, не выше равновесия) может идти уже при невысоких температурах. Например, для хлора ($D_{Cl} = 57$ *ккал*) энергия активации составит около 20 *ккал*. Таким образом этот процесс, допускаемый Христиансеном и Н. Н. Семеновым с сотрудниками, действительно может идти на стенках при температуре порядка 100 — 200°, облегчая возникновение цепи в объеме.

Таким образом во всех случаях двухстадийного катализа энергетические эффекты и энергии активации I и II стадий выражаются однотипно:

$$\begin{aligned} Q_{\text{адс}} &= -(D_{X_2} - n\varphi_{\Phi-X}), \\ \varepsilon_a &= -(\alpha D_{X_2} - n\alpha\varphi_{\Phi-X}), \\ Q_r &= -(\varphi_{\Phi-X} - \varphi_{B-X}), \\ \varepsilon_r &= -(\beta\varphi_{\Phi-X} - \gamma\varphi_{B-X}), \end{aligned} \qquad (33)$$

Следовательно, те эффекты, которые были разобраны на примере гидрогенизационного катализа — антибатное влияние энергии связи $\varphi_{\Phi-H}$ на обе стадии катализа, наличие оптимальной для катализа энергии связи $\varphi_{\Phi-X}$, прохождение энергии активации через минимум в точке, где $\varepsilon_a = \varepsilon_r$, имеют общее значение для катализа.

Изложенная двухстадийная схема охватывает также и гомогенный катализ, примером чего может служить распад перекиси водорода под действием ионных катализаторов MoO_4'', Cr_2O_7'', WO_4'' и др. (см. выше), идущий по следующему рекомбинационному механизму:

I стадия — отрыв O-атомов от молекул перекиси и присоединение к катализирующему иону (например MoO_4''):

$$[MoO_4]'' + 2H_2O_2 \rightarrow \left[(MoO_4'')\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{matrix}\right] + 2H_2O - 2(\varphi_{H_2O-O} - \varphi_{\Phi-O}) = Q_{\text{адс}}$$

II стадия — рекомбинация O-атомов в промежуточном комплексе с выбросом молекулы O_2:

$$[(MoO_4'')\langle{}^{O}_{O}] \rightarrow [MoO_4]'' + O_2 - 2\left(\varphi_{\Phi-O} - \frac{D_{O_2}}{2}\right) = Q_r$$

Как видно, энергия связи атомов кислорода с катализатором $\varphi_{\Phi-O}$ входит в обе стадии гомогенного катализа точно так же, как энергия адсорбционной связи при гетерогенном катализе.

Таким образом, в общем механизме катализа и его энергетике между гомогенным и гетерогенным катализом нет принципиальной разницы.

Из приведенного случая видна недостаточность понятия свободной валентности, как синонима каталитической активной структуры, поскольку ионы MoO_4'', WO_4'', Cr_2O_7'' и им подобные выполняют каталитическую функцию, не обладая свободной валентностью, за счет электростатических сил*.

В заключение этой части нашей работы отметим одну существенную особенность: при анализе отдельных элементарных стадий, определяющих катализ, нигде не приходилось считаться со структурой и энергией реагирующих молекул в целом, но только с параметрами отдельных превращаемых связей. Эта молекулярная структура, вероятно, играет роль в энтропии промежуточных комплексов: субстрат-катализатор. Но и здесь основным источником увеличения или уменьшения энтропии является не геометрия комплексов, а степень жесткости их структуры. Таким образом, основными параметрами обычного гетерогенного катализа нужно считать энергию и энтропию отдельных превращающихся связей.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
5. V. 1956 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. К. Боресков, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Материалы Всесоюзного совещания 1953 г., Госхимиздат, Москва, 1955, стр. 5.
2. Ф. Ф. Волькенштейн, Журн. физ. химии, 27, 159, 167, 1955; 28, 422, 1954.
3. В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн и Н. Н. Семенов, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, Москва, 1955 стр. 423.
4. Н. Н. Семенов и В. В. Воеводский, Гетерогенный катализ в химической промышленности, Материалы Всесоюзного совещания 1953 г., Госхимиздат, 1955, стр. 233.
5 а). Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, т-во типографии А. И. Мамонтова, 1905.
5 б). Е. И. Шпитальский, Z. Phys. Chem., 122, 17, 1926.
6. H. Taylor, Proc. Roy. Soc., A108, 105, 1925.
7. R. E. Burk, Journ. Phys. Chem., 30, 1134, 1926.
8. J. E. Lennard-Jones, Trans. Farad. Soc., 28, 333, 1932.
9. G. M. Schwab a. E. Pietch, Z. Elektrochem. 35, 135, 1929; Z. Phys. Chem., B, 1, 385, 1929; 2, 262, 1929.
10. А. А. Баландин, V. Phys. Chem., B 2, 289, 1929; Успехи химии, 4, 1104, 1935.
11. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 13, 1, 1939; Уч. зап. МГУ, вып. 174, 17, 1955.
12. Н. И. Кобозев, Успехи химии, 25, № 5, 545, 1956
13 а). Н. И. Кобозев и Н. А. Решетовская, Журн. физ. химии, 23, 388, 1949.
13 б). В. Н. Мальцев и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 29, 291, 1955.

---

* Нет никаких данных предполагать, что при этих процессах появляются свободные радикалы и развиваются процессы в объеме, так как истинные предэкспоненциальные множители каталазного процесса имеют не только обычную, но даже, пожалуй, несколько пониженную величину порядка 10^{10}—10^{11} сек$^{-1}$, видимо, из-за энтропийного торможения. В случае катализа перекиси водорода элементарными ионами, например, Fe^{3+}, вероятно, имеет место цепной механизм, осуществляющийся через радикал: $HO_2 : Fe^{3+} + HO_2' \rightarrow Fe^{2+} HO_2$.

4 а). Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 5, 180, 1930. Ученые записки МГУ, 86, 1946. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов, Zeits. Elektrochem, 36, 502, 1930; Н. И. Кобозев и В. Л. Анохин, Z. Phys. Chem., B, 13, 65, 1931; Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова, Журн. физ. химии, 6, 308, 1935, Acta Physicochimica URSS, 1, 611, 1934; Н. И. Кобозев и В. В. Монбланова, Журн. физ. химии. 7, 645, 1936. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова и Л. С. Филиппович, Журн. физ. химии, 13, 326, 1939; Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова и С. В. Кириллова, Журн физ. химии, 20, 653, 1946.

4 б). А. А. Баландин, Успехи химии, 4, 1104, 1935.

. А. Баландин, Журн. общ. химии, 16, 793, 1946.

. А. Баландин, Сборник «Вопросы химич. кинетики, катализа и реакционной способности», Изд-во АН СССР, М., 1955.

4 в). М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 31, 3, 1957.

5. M. Polanyi, Zs. Elektrochem., 27, 143, 1921.

6 а). Н. И. Кобозев и Ю. М. Гольдфельд, Журн. физ. химии, 10, 251, 1937. Ю. М. Гольдфельд и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 15, 257, 1941.

6 б). М. И. Темкин, Журн. физ. химии, 31, 3, 1957.

7. У. Кембэл, Катализ. Вопросы теории и методы исследования. М., ИИЛ, 1955, 256 и след.

8. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии. 22, 1002, 1948.

9. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 28, 2067, 2234, 1954.

) а). H. Eyring, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 2537, 1931;

). I. O. Hirschfelder, Journ. Chem. Phys., 9, 645, 1941;

. M. Polanyi a. H. Ekstein, Zs. phys, chem., B. 15, 334, 1932.

. A. Scherman a. H. Eyring, Journ. Amer. Soc., 54, 2661, 3191, 1932.

1. Н. И. Кобозев и Н. И. Некрасов, Zeits. Elektrochem., 36, 502, 1930;

. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 26, 112, 1952.

2. О. Бак. Катализ. Вопросы теории и методы исследования, ИИЛ, 1955, стр. 200 и след.

3. Scheffer a. Kohnstamm, Proc. Poy. Acad. Amsterdam, 13, 789, 1910; 15, 1109, 1911.

4. Н. И. Соколов и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 4, 400, 275, 1933; Zs. Anorg. Chem., 214, 321, 1933.

. И. Кобозев и Гальбрайх, Журн. физ. химии, 14, 1550, 1940.

5. Moelwyn-Huges, The Enzymes Chemistry a. Mechanism of action, № 5, 1950.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ СПИРТО-ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ

И. С. Поминов

Исследованию поведения ионов в смешанных растворах (соль — бинарный растворитель) с количественной точки зрения посвящено лишь несколько работ [1—3].

Так, В. Ротштейн [1], пользуясь методом спектров поглощения, получила для иона неодима при двух близких концентрациях хлористого неодима в спирто-водном растворе координационное число гидратации, равное в среднем 3,8. Однако этот метод был проверен ею только для одной тройной системы, и, кроме того, как это будет видно ниже *, предложенный В. Ротштейн вывод уравнения для вычисления координационного числа гидратации основан на неправильных представлениях о сольватации ионов в смешанных растворах.

Поскольку знание координационных чисел гидратации ионов необходимо для вычисления их химических энергий гидратации, настоящая работа ставит своей целью рассмотреть возможность применения метода спектров поглощения смешанных растворов электролитов для определения этих чисел.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Метод спектров поглощения в смешанных растворах был применен В. Ротштейн [1] для определения координационного числа гидратации иона Nd^{3+}. Однако предложенное ею уравнение не может быть использовано для исследования сольватации других ионов в спирто-водных растворах в силу следующих причин.

Прежде всего для исследованных нами ионов Cu^{2+}, Co^{2+} и, по-видимому, в случае всех других ионов [4, 5], кроме редкоземельных, максимум поглощения гидратированными ионами перекрывается полосой поглощения сольватированных ионов.

Далее, на что уже указывал М. С. Барвинок [6], при вычислении константы равновесия В. Ротштейн берет не равновесную концентрацию воды, а общее ее количество, прибавляемое к спиртовому раствору.

Наконец, при выводе своего уравнения она основывается на предположении о существовании в спирто-водном растворе ионов неодима, сольватированных или только спиртом, или только водой.

Как было показано нами ранее [7], это предположение оказывается несправедливым; наоборот, в спирто-водных растворах при недостатке воды для гидратации всех ионов существуют ионы неодима, сольватированные одновременно молекулами спирта и воды.

Учитывая сказанное относительно равновесной концентрации воды, существования смешанных спирто-водных сольватов и необходимости принимать за максимальное поглощение для данной длины волны поглощение в чисто спиртовом растворе, ниже приводится вывод уравнения для определения числа молекул воды n, входящих в состав смешанной спирто-водной оболочки данного иона.

Полагая, что при добавлении малых количеств воды в спиртовый раствор некоторой соли в последнем образуются смешанные спирто-водные сольваты типа:

$$Me^{z+}\, m\, C_2H_5OH \cdot n\, H_2O,$$

где z^+ — валентность иона, m — число молекул спирта, символом Me^{z+} мы обозначаем катионы, число n для данного иона можно вычислить из

* См. также [7].

выражения для константы равновесия реакции, определив концентрацию сольватированных ионов по интенсивности соответствующих линий поглощения в спектре раствора.

Напишем реакцию равновесия, имеющую место для иона в случае замещения в его сольватной оболочке некоторого количества молекул спирта молекулами воды*:

$$Me^{z+} m_1 C_2H_5OH + n H_2O_{равн} \rightleftarrows Me^{z+} m C_2H_5OH \cdot n H_2O + (m_1 - m) C_2H_5OH. \quad (1)$$

Константа этой реакции запишется в виде:

$$K = \frac{[Me^{z+} m C_2H_5OH \cdot n H_2O][C_2H_5OH]^{m_1 - m}}{[Me^{z+} m_1 C_2H_5OH][H_2O]^n_{равн}}. \quad (2)$$

Введем следующие обозначения: общую концентрацию ионов в растворе — c_0, концентрацию сольватированных ионов при определенной добавке воды — c, концентрацию смешанно-сольватированных ионов c_1.

Тогда выражение (2) можно переписать следующим образом:

$$\frac{c}{c_1} = \frac{[C_2H_5OH]^{m_1 - m}}{K [H_2O]^n_{равн}}. \quad (3)$$

В выражении (3) слева имеем отношение концентрации сольватированных ионов к концентрации смешанно-сольватированных ионов, которое можно определить в соответствии с законом Ламберта — Бера следующим образом.

Применяя этот закон для поглощения света при определенной длине волны λ_1 в чисто спиртовом и спирто-водном растворе, получим путем несложных вычислений:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{D}{D_0} = y. \quad (4)$$

Так будет выражена доля y сольватированных ионов через измеримые опытным путем оптические плотности чисто спиртового раствора D_0 и спирто-водного раствора D при длине волны λ_1.

Так как суммарная концентрация сольватированных и смешанно-сольватированных ионов равна общей концентрации ионов в растворе, то можно написать

$$\frac{c_1}{c_0} = 1 - \frac{c}{c_0}; \quad (5)$$

с учетом (4) можем написать далее

$$\frac{c_1}{c_0} = 1 - y. \quad (6)$$

Разделив равенство (4) на (6), получим

$$\frac{c}{c_1} = \frac{y}{1 - y} = \frac{D/D_0}{1 - (D/D_0)}. \quad (7)$$

Подставляя выражение (7) в (3) и логарифмируя, имеем

$$\lg \frac{y}{1 - y} = -n \lg [H_2O]_{равн} + (m_1 - m) \lg [C_2H_5OH] - \lg K.$$

Поскольку исходный раствор чисто спиртовый, то при небольших добавках воды в раствор концентрацию спирта можно считать постоянной и ее значение ввести в выражение константы равновесия. Тогда

$$\lg \frac{y}{1 - y} = -n \lg [H_2O]_{равн} + \lg A. \quad (8)$$

* Индекс равн. относится к равновесной концентрации воды в растворе.

Рассмотрим теперь, каким образом может быть вычислена равновесная концентрация воды $[H_2O]_{равн}$, входящая в уравнение (8).

Если в спиртовый раствор некоторой соли вводится некоторое количество воды, то часть ее пойдет на гидратацию ионов, а оставшаяся ее часть может рассматриваться как свободная вода, участвующая в уравнении реакции равновесия. Таким образом, в первом приближении $[H_2O]_{равн}$ будет равняться общей концентрации воды, добавляемой в спиртовый раствор, за вычетом той воды, которая идет на гидратацию катионов. Последнее положение, конечно, не является очевидным.

Действительно, добавленная в раствор вода может идти не только на гидратацию катионов, но и анионов. Кроме того, вода может давать и со спиртом сольваты переменного состава [8], и в общем случае мы должны были бы рассматривать не только равновесие между спиртом, водой и катионами соли, но и равновесие, относящееся к анионам, и иметь дело со сложным комбинированным равновесием. Однако такое усложнение вопроса не является необходимым, так как равновесием, относящимся к анионам, можно пренебречь в силу следующих причин.

Уже при исследовании сольватации ионов неодима В. Ротштейн [1] было показано, что гидратация ионов хлора происходит после гидратации ионов неодима. Сравнение энергий гидратаций катионов и анионов по новым данным К. П. Мищенко [9, 10] показывает, что энергия гидратации двухвалентных катионов в 5—7 раз превышает таковые у анионов.

Далее, поглощение гидратированных и сольватированных анионов Cl^- и ClO_4^- (в случае солей с этими анионами) лежит в далекой ультрафиолетовой области спектра, так что оно не может повлиять на поглощение рассматриваемых нами сольватированных катионов, которое начинается при значительно бо́льших длинах волн. Поэтому, если даже некоторое количество воды и будет связано с анионами и спиртом, все же эту воду мы можем рассматривать как свободную по отношению к катионам и включить ее в равновесную концентрацию.

Итак, если в спиртовый раствор добавлено n_0 молекул воды на одну молекулу соли, то из общего количества добавленной воды $[n_0c_0]$ в состав смешанно-сольватированных ионов перейдет $[nc_1]$.

Тогда $[H_2O]_{равн}$, т. е. концентрацию воды, не участвующей в гидратации катионов, можно записать в виде:

$$[H_2O]_{равн} = [n_0c_0] - [nc_1].$$

Подставляя это выражение в (8), получим

$$\lg \frac{y}{1-y} = -n \lg \{[n_0c_0] - [nc_1]\} + \lg A. \tag{9}$$

Это выражение может быть преобразовано к виду

$$\lg \frac{y}{1-y} = -n \left\{\lg c_0 + \lg \left(n_0 - n\frac{c_1}{c_0}\right)\right\} + \lg A.$$

Учитывая (6), получим окончательно

$$\lg \frac{y}{1-y} = -n \{\lg c_0 + \lg [n_0 - n(1-y)]\} + \lg A. \tag{10}$$

В частном случае ионов неодима, имеющего неперекрывающиеся максимумы «водного» и «спиртового» поглощения [7], определение n также можно проводить по отношению оптических плотностей спирто-водных растворов к оптической плотности чисто водного раствора D_0' при любой длине волны, лежащей в области «водного» поглощения.

Расчетное уравнение, вывод которого в основных чертах аналогичен

выводу уравнения (10), получается в следующем виде:

$$\lg \frac{x}{1-x} = n\{\lg c_0 + \lg [n_0 - nx]\} + \lg B. \qquad (11)$$

где $x = D/D_0'$; B — постоянная величина.

Остановимся кратко на определении отношения оптических плотностей растворов (y, x) применительно к работе на спектрографе. При последовательном фотографировании спектров поглощения растворов, даже незначительные колебания в интенсивности источника света приводят к неравенству почернения исследуемых спектров вне области поглощения для одной и той же длины волны. Поэтому необходимо производить учет неравенства интенсивностей спектров вне области поглощения [11].

Не приводя здесь простого, но довольно длинного расчета, дадим окончательное выражение для вычисления y:

$$y = \frac{\gamma_1 \Delta S_2 - \gamma_2 \Delta S_1}{\gamma_1 \Delta S_{02} - \gamma_2 \Delta S_{01}}. \qquad (12)$$

Здесь ΔS_2 — разность почернений между спектрами спирта и спирто-водного раствора в области поглощения λ_2; ΔS_1 — то же вне области поглощения при λ_1; ΔS_{02} — разность почернений между спектрами спирта и чисто спиртового раствора при λ_2; ΔS_{01} — то же при λ_1; γ_1 и γ_2 — контрастность фотопластинки для λ_1 и λ_2.

Аналогичным образом вычисляется и величина x; только вместо чисто спиртового раствора нужно брать чисто водный раствор.

В случае, если все спектры вне области поглощения равноинтенсивны, предыдущее выражение запишется значительно проще:

$$y = \frac{\Delta S_2}{\Delta S_1}.$$

Причем, как показывает дополнительный расчет, выражение (12) не изменится, если спектр растворителя фотографировать при другом времени экспозиции, чем спектры растворов.

При работе на стилометре y вычисляется по следующей формуле:

$$y = \frac{\lg \operatorname{tg} \alpha_0' - \lg \operatorname{tg} \alpha}{\lg \operatorname{tg} \alpha_0' - \lg \operatorname{tg} \alpha_0}, \qquad (13)$$

где α'_0, α_0, α — углы поворота анализатора, при которых выбранная пара линий λ_1 и λ_2 (λ_2 — в области поглощения раствора, λ_1 — на краю области поглощения) кажется равноинтенсивной, соответственно, в спектре растворителя, чисто спиртового раствора и спиртового раствора с добавками воды.

Уравнения (10) и (11) являются трансцендентными относительно n и могут быть решены методом итераций. Решение таких уравнений представляет известные трудности, поэтому для вычисления нами были использованы приближенные уравнения, полученные из уравнений (10) и (11).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами было определено число молекул воды n, входящих в состав смешанной спирто-водной оболочки ионов Cu^{2+} в растворах хлористой меди в этиловом спирте с добавками воды.

Безводная хлористая медь $CuCl_2$ готовилась из двухводной соли $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ марки х. ч. по известной методике [12]. Абсолютный этиловый спирт готовился обычным способом [7]. Спектры растворов последовательно фотографировались на спектрографе ИСП-22. Фотометрирование спектров проводилось на микрофотометре МФ-2. Марки интенсивности наносились через девятиступенчатый ослабитель.

Как уже указывалось выше, уравнения (10) и (11) являются трансцендентными относительно n. Однако нами был использован более простой путь вычисления n.

Так как стоящие справа под знаком логарифма члены $n(1-y)$ и nx оказываются много меньше n_0, то мы можем ими пренебречь. В таком случае уравнения (10) и (11) могут быть заменены следующими приближенными уравнениями, линейными относительно n:

$$\lg \frac{y}{1-y} = -n \lg [H_2O] + \lg A; \quad (14)$$

$$\lg \frac{x}{1-x} = n \lg [H_2O] + \lg B, \quad (15)$$

где $[n_0 c_0] = [H_2O]$ — молярная концентрация воды в растворе. Уравнение (15) совпадает в этом случае с уравнением, полученным В. Ротштейн [1].

Уравнения (14) и (15) могут быть решены аналитически или графически, если известен ряд оптических плотностей спиртовых растворов при различных добавках воды в них.

Покажем прежде всего, пользуясь экспериментальными данными, что значение n практически не зависит от того, будет ли оно определено

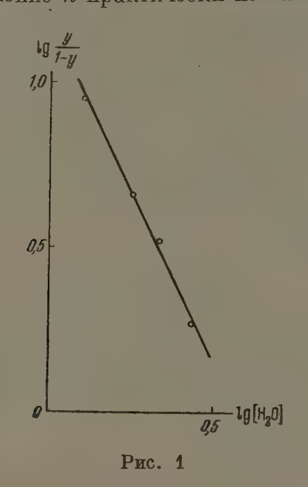


Рис. 1

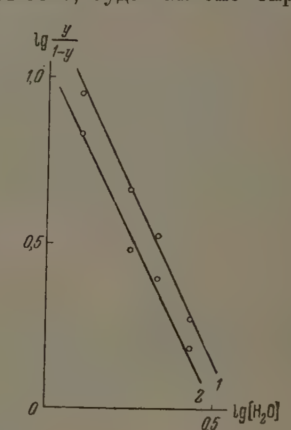


Рис. 2. 1 — для λ_1=3925Å; 2 — для λ_2=4119Å

по уравнению (10) или (14). В табл. 1 содержатся экспериментальные данные, необходимые для решения уравнения (10).

Концентрация $CuCl_2$ во всех растворах 0,01784 *моль/л*.

Составляя по данным этой таблицы системы уравнений типа (14) и решая их, получим значения n, приведенные в последнем столбце таблицы для соответствующих пар уравнений. В последней строке дано среднее значение n. Число n может быть также определено по уравнению (14) графически (рис. 1). Из рис. 1 следует, что n равно 2,1. Как видим, оно совпадает со средним значением n, полученным аналитически.

Таблица 1

n_0	$H_2O]$	$1-y$	$\lg \frac{y}{1-y}$	$\lg [H_2O]$	n
70	1,249	0,10	0,95	0,10	1,9
100	1,784	0,18	0,66	0,25	1,8
120	2,141	0,23	0,52	0,33	2,5
150	2,676	0,35	0,27	0,43	
					Среднее 2,1

Если теперь решить соответствующие пары уравнений типа (10) методом итераций, то мы получим то же самое значение n, что и выше.

Таким образом, исходя из результатов вычисления n по уравнению (10) и (14), можно определенно сказать, что при решении поставленной нами задачи введение в уравнение (1) равновесной концентрации воды только усложняет окончательное уравнение (10) для вычисления n, не внося существенного изменения в его значение. Замена уравнений (10) и (11) уравнениями (14) и (15) справедлива, конечно, только при больших значениях n_0. При малых n_0 определение n необходимо проводить по трансцендентным уравнениям.

Выше указывалось, что значение n не зависит от того, при какой длине волны определяются оптические плотности растворов. Для подтверждения этого в табл. 2 приводится один из примеров экспериментальных данных для одной и той же серии спирто-водных растворов хлористой меди, концентрация которой равна 0,01784 *моль/л*.

Таблица 2

n_0	$[H_2O]$	$\lg [H_2O]$	Для $\lambda_1 = 3925$ Å		Для $\lambda_2 = 4119$ Å	
			y	$\lg \frac{y}{1-y}$	y	$\lg \frac{y}{1-y}$
70	1,249	0,10	0,90	0,95	0,87	0,83
100	1,784	0,25	0,82	0,66	0,75	0,48
120	2,141	0,33	0,77	0,52	0,71	0,39
150	2,676	0,43	0,65	0,27	0,60	0,18

Определение оптических плотностей проводилось при двух длинах волн: $\lambda_1 = 3925$ и $\lambda_2 = 4119$ Å.

На рис. 2 приведены графики, построенные по данным табл. 2 по формуле (14). Из этих графиков n равно 2,1 для обеих длин волн.

Считаю своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. К. П. Мищенко и Л. В. Попову за внимание, ценные советы и обсуждение результатов работы.

ВЫВОДЫ

1. Получены уравнения (10) и (11) для определения числа молекул воды n, входящих в смешанную спирто-водную оболочку иона. Так как эти уравнения являются трансцендентными относительно n, то экспериментально показано, что при больших n_0 они могут быть заменены уравнениями (14) и (15), линейными относительно n.

2. Показано, что в случае отсутствия в спектрах спирто-водных растворов электролитов максимума поглощения, при определении n можно проводить измерения при любой длине волны в области поглощения растворов.

3. Для хлористой меди при концентрации 0,01784 *моль/л* в спирто-водном растворе измерено число молекул воды, входящих в состав смешанной спирто-водной оболочки иона Cu^{2+}. Это число равно двум.

Казанский государственный
университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила
26. XI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ротштейн, ДАН, 71, 335, 1950.
2. J. Bjerrum a. Jorgensen, Acta chem. scand., 7, 1951, 1953.
3. Н. М. Барон и К. П. Мищенко, Журн. общ. химии, 18, 2067, 1948.
4. А. Н. Теренин, Усп. физ. наук, 17, 1, 1937.
5. Б. Я. Даин, Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 513, 1948.
6. М. С. Барвинок, Докторская диссертация, Ленинград, 1953, стр. 23.

7. И. С. Поминов, Журн. физ. химии, 31, 1926, 1957.
8. Д. И. Менделеев, Исследование водных растворов по удельному весу, 1887.
9. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1736, 1952.
10. К. П. Мищенко и А. М. Сухотин, Журн. физ. химии, 27, 26, 1953.
11. В. М. Татевский, Спектроскопия, Изд-во, МГУ, 1951.
12. Ю. В. Карякин. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1947.

APPLICATION OF THE ABSORPTION SPECTRA OF AQUEOUS ALCOHOL SOLUTIONS OF ELECTROLYTES IN STUDIES ON ION SOLVATION

I. S. Pominov (*Kazan*)

Summary

Equations have been obtained (10) and (11) for determining the number (n) of water molecules contained in the mixed alcohol-water envelope of an ion. As these equations are transcendental with respect to n, it has been experimentally demonstrated that for large values of n_0 they can be substituted by equations (14) and (15) which are linear with respect to this term. It has been shown that in the absence of an absorption maximum in the aqueous alcohol solutions of electrolytes n may be determined at any wave length in the region of absorption by the solutions.

The number of water molecules in the water-alcohol envelope of the Cu^{2+} ion has been determined for copper chloride for the concentration in the aqueous alcohol solution of 0,01784 *mole/l*. The number was found equal to 2.

СКОРОСТЬ РАСПРОСТРАНЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКА И ГИДРАТАЦИЯ РАСТВОРОВ

Е. Ф. Дубинина и Б. Б. Кудрявцев

В последние годы при исследовании физико-химических свойств растворов нашли себе плодотворное применение акустические измерения [1—4]. Они открывают новую возможность изучения гидратации молекул или ионов растворенного вещества [5—10], которая может осуществляться двумя существенно различными способами.

При распространении ультразвуковой волны в жидкости возникают большие ускорения, в результате которых наблюдается частичное разделение анионов и катионов, имеющих различные эффективные массы [11]. Это приводит к появлению в растворе электролита переменной разности потенциалов, величина которой, помимо других факторов, зависит от кажущихся грамм-ионных масс, соответственно, катиона и аниона. Измеряя экспериментально [12] переменный потенциал, возникающий в растворе при распространении ультразвука, можно определить отношения кажущихся грамм-ионных масс аниона и катиона или, другими словами, гидратацию ионов. Следует отметить, однако, что экспериментальное определение переменного потенциала, вызванного распространяющейся ультразвуковой волной, весьма сложно, и поэтому для определения гидратации чаще пользуются иным путем.

Скорость звука c связана с плотностью ρ и адиабатической сжимаемостью β жидкости соотношением $c=\sqrt{1/\rho\beta}$.

Определяя экспериментально скорости звука в растворах и плотности последних, можно вычислить адиабатическую сжимаемость растворов. Как показывает опыт, адиабатическая сжимаемость водных растворов электролитов меньше сжимаемости чистой воды. Одной из причин уменьшения сжимаемости является добавочное давление, возникающее под влиянием электрического поля иона в окружающих его слоях воды [13].

В непосредственной близости от иона это добавочное давление может достигать больших величин. На этом основании принимают, что гидратная оболочка иона лишена сжимаемости или, другими словами, характеризуется бесконечно большой скоростью звука. Приравняв сжимаемость гидратной оболочки $\beta_{\text{г.о}}$ нулю, А. Г. Пасынский [5, 6] вычисляет гидратацию различных ионов по данным о сжимаемостях растворов, определенным на основании акустических измерений.

Обозначив коэффициенты адиабатической сжимаемости раствора и растворителя соответственно β и β_0, несжимаемую часть растворителя через α, получим

$$\beta = \beta_0(1-\alpha),$$

откуда

$$\alpha = 1 - \frac{\beta}{\beta_0}.$$

Для вычисления гидратации h, выраженной в граммах растворителя на 1 г растворенного вещества, для раствора, в 100 *г* которого содержится g *г* растворенного вещества, таким путем находится уравнение:

$$h = \frac{[1-(\beta/\beta_0)](100-g)}{g}. \quad (1)$$

Нам представляется, однако, что предположение о несжимаемости гидратной оболочки не соответствует действительности и потому должно приводить к вычислению неправильных величин гидратации. Действи-

тельно, эффективное давление, обусловленное электрическим полем иона на расстоянии R от его центра, определяется из уравнения

$$P_{эфф} = \frac{\varepsilon - 1}{8\pi\varepsilon^2} \frac{e^2}{R^4},$$

в котором ε — диэлектрическая постоянная и e — заряд иона. Принимая, как это делает А. Г. Пасынский, $\varepsilon = 10$, легко убедиться в том, что на тех расстояниях от центра иона, на которых могут находиться прилегающие к иону молекулы воды (приблизительно от 2,5 до 3,5 Å), эффективное давление близко к 3000 *атм*.

При повышении давления адиабатическая сжимаемость воды, согласно экспериментальным данным [14], хотя и уменьшается, но стремится не к нулю, а к некоторому предельному значению, отличному от нуля. При давлении же около 3000 *атм* сжимаемость воды уменьшается всего лишь до половины своего значения при нормальном давлении. Наличие иона в центре гидратной оболочки незначительно изменяет положение, поскольку сжимаемость одновалентных ионов (вычисленная из скоростей звука в расплавленных металлах) для $Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$ немногим меньше сжимаемости воды, а сжимаемость $Cs^{\cdot}$ даже больше, чем сжимаемость воды. Все эти соображения убеждают в ошибочности предположения о несжимаемости гидратной оболочки.

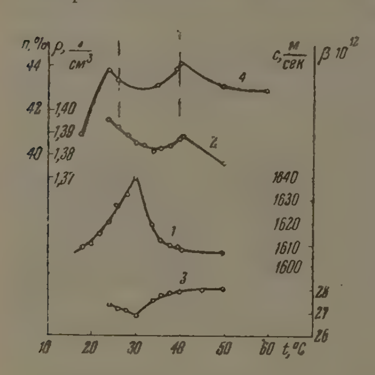


Рис. 1. *1* — скорость звука в насыщенном растворе ацетата бария при разных температурах; *2* — плотность; *3* — адиабатическая сжимаемость растворов; *4* — растворимость. Максимум слева на кривой *4* соответствует $Ba(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$, справа $Ba(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$

Для выяснения влияния гидратации на скорость звука в растворах было предпринято экспериментальное исследование распространения звука в растворах солей в таких условиях, при которых гидратацию ионов можно считать известной. С этой целью были определены экспериментально скорости звука в насыщенных водных растворах ацетатов бария и калия, салицилата и формиата натрия и изовалериановокислого кальция в интервале температур 15—55°С. Для этих солей известна гидратация донной фазы при разных температурах.

Исходным же предположением в данной работе являлось допущение, согласно которому в насыщенном растворе, находящемся в равновесии с гидратированной твердой фазой, гидратация молекул в растворе соответствует гидратации молекул донной фазы. Одновременно с измерением скорости звука при помощи специально сконструированного дилатометра определялись плотности исследуемых растворов.

Скорость звука измерялась оптическим методом по наблюдению диффракционных спектров, возникающих при прохождении светового луча через прозрачную кювету, наполненную жидкостью, в которой создавалась стоячая ультразвуковая волна. Диффракционные спектры фотографировались, и полученные спектрограммы превращались при помощи регистрирующего микрофотометра в соответствующие кривые. Расстояние между максимумами на кривых измерялось при помощи компаратора. Расчет скорости звука производился обычным способом [15]. Суммарная ошибка в измерении скорости звука $\pm 0,5\%$.

На рис. 1 изображены найденные экспериментально величины скоростей звука, плотностей и адиабатических сжимаемостей в случае насыщенных растворов ацетата бария. На том же рисунке изображена кривая растворимости этой соли и указан состав донной фазы*. Как можно убедить-

* Данные о растворимости солей и гидратации твердой фазы заимствованы из литературы [16].

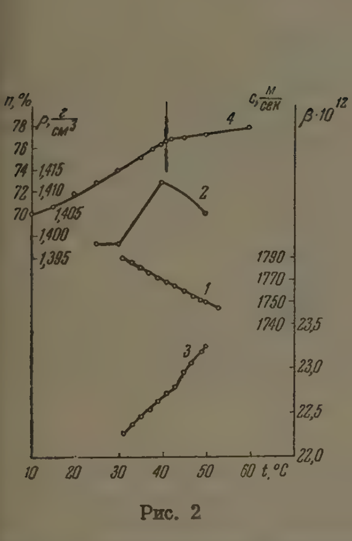


Рис. 2

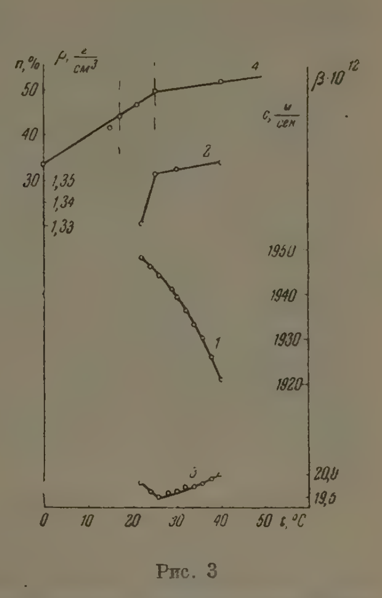


Рис. 3

Рис. 2. 1— скорость звука в насыщенном растворе ацетата калия при разных температурах, 2—плотность и 3—адиабатическая сжимаемость раствора. 4—Растворимость. Левый участок кривой *4* соответствует $2KOOCCH_3 \cdot 3H_2O$, правый—$2KOOCCH_5 \cdot H_2O$

Рис. 3. *1* — скорость звука в насыщенном растворе формиата натрия при разных температурах; *2* — плотность; *3* — адиабатическая сжимаемость раствора; *4* — растворимость. Левый участок кривой *4* соответствует $HCOONa \cdot 3H_2O$, средний $HCOONa \cdot 2H_2O$ и правый — $HCOONa$

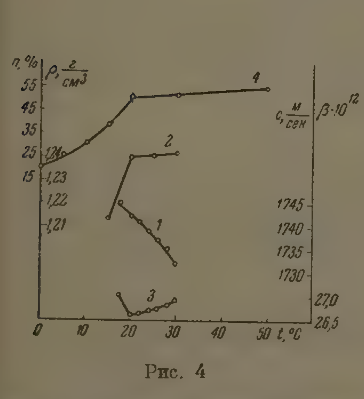


Рис. 4

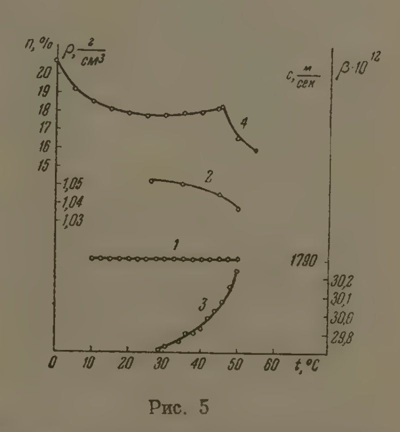


Рис. 5

Рис. 4. *1* — скорость звука в насыщенном растворе салицилата натрия при разных температурах; *2* — плотность; *3* — адиабатическая сжимаемость раствора; *4* — растворимость в воде. Левый участок кривой *4* соответствует $OHC_6H_4COONa \cdot 6H_2O$, правый — OHC_6H_4COONa

Рис. 5. *1* — скорость звука в насыщенном растворе изовалериановокислого кальция при разных температурах; *2* — плотность; *3* — адиабатическая сжимаемость раствора; *4* — растворимость в воде

ся, в данном случае аномальное изменение растворимости с возрастанием температуры, обусловленное скачкообразным изменением состава донной фазы, сопровождается аномальным изменением с температурой плотности и сжимаемости раствора, так же как и скорости звука в нем.

В насыщенных растворах ацетата калия, салицилата и формиата натрия, как это видно из рис. 2, 3, 4, скачкообразное изменение гидратации донной фазы (и, следовательно, согласно основному предположению такое же изменение гидратации растворенной соли), вызывая аномальное изменение плотности и сжимаемости раствора, не сказывается на характере кривых: скорость звука — температура. Рассмотрение рис. 5 убеждает в том, что в насыщенных растворах изовалериановокислого кальция скачкообразное изменение гидратации донной фазы не вызывает в исследованном интервале температур аномального изменения скорости звука, плотности или адиабатической сжимаемости раствора.

Для объяснения особенностей изменения скорости звука при повышении температуры исследованных растворов обратимся к связи, существующей между скоростью звука и другими физико-химическими свойствами жидкости. Если условиться изображать энергию межмолекулярного взаимодействия в жидкости Ф уравнением, содержащим два гиперболических члена

$$\Phi = \frac{A}{V^n} - \frac{B}{V^m}, \tag{2}$$

в котором A и B — функции температуры, V — молекулярный объем, n и m — постоянные, и ограничиться температурами, далекими от критической, с таким расчетом, чтобы в выражении для полной энергии жидкости кинетической энергией молекул можно было бы пренебречь по сравнению с потенциальной энергией молекулярных взаимодействий [уравнение (2)], то, как можно показать [17], скорость звука в жидкости определяется уравнением

$$c^2 = \gamma n m \Phi_0, \tag{3}$$

в котором $\gamma = C_p / C_v$ — отношение теплоемкости при постоянном давлении к теплоемкости при постоянном объеме.

В жидких смесях, в которых внутреннюю энергию можно считать аддитивной функцией состава и для которых одинакова функциональная зависимость внутренней энергии системы от ее объема, скорость звука может быть [18], в хорошем согласии с опытом, вычислена по уравнению:

$$c^2 = (1 - \nu)\, c_1^2 + \nu c_2^2, \tag{4}$$

в котором c_1 и c_2 — скорости звука в отдельно взятых компонентах и ν— весовая доля второго компонента в смеси.

Уравнение (4) можно распространить и на растворы твердых веществ, в частности растворы электролитов [19]. В этом случае (3) следует заменить Ф энергией кристаллической решетки U соответствующей соли так, что уравнение (4) запишется в виде

$$c^2 = (1 - \nu)\, c_1^2 + \nu \gamma n m U. \tag{5}$$

Это уравнение не учитывает энергичного взаимодействия образующихся при растворении ионов солей с молекулами воды, входящими в гидратную оболочку иона. Учесть это взаимодействие можно двояким образом. Можно отказаться при выводе уравнения (4) от требования аддитивности внутренней энергии и попытаться получить аналогичное выражение, учитывающее изменение энергии в результате взаимодействия ионов с сольватной оболочкой.

Можно, однако, поступить иначе. С физико-химической точки зрения ионы, образующиеся при растворении соли, вместе с окружающими их гидратными оболочками можно рассматривать как особого рода квазимолекулы некоторой жидкости, характеризуемой определенной сжимаемостью β_2 и скоростью звука c_2.

В этом случае ν в уравнение (4) будет уже не весовой концентрацией растворенной соли, а весовой концентрацией гидратных комплексов. Для нахождения этой величины необходимо знать количество молекул $n_г$ в гидратном комплексе.

Обозначая k — концентрацию соли в процентах и $n_г$ — число молекул в гидратной оболочке, легко показать, что

$$\nu = k\left[1 + n_г \frac{M_{H_2O}}{M_{соли}}\right]. \qquad (6)$$

При этом расчете гидратация относится к молекуле в целом.

Соль	t, °C	Состав гидратного комплекса	Скорость звука в гидрат. оболочке, м/сек	Радиус катиона, Å
$[CH_3COO]_2Ba$	20	$[CH_3COO]_2Ba \cdot 3H_2O$	1714	1,71
	24	$[CH_3COO]_2Ba \cdot 3H_2O$	1720	
	36	$[CH_3COO]_2Ba \cdot H_2O$	1711	
	40	$[CH_3COO]_2Ba \cdot H_2O$	1694	
CH_3COOK	31	$2CH_3COOK \cdot 3H_2O$	1800	1,61
	34	$2CH_3COOK \cdot 3H_2O$	1800	
	36	$2CH_3COOK \cdot 3H_2O$	1791	
	40	$2CH_3COOK \cdot 3H_2O$	1775	
	41	$2CH_3COOK \cdot 3H_2O$	1772	
	45	$2CH_3COOK \cdot H_2O$	1796	
	50	$2CH_3COOK \cdot H_2O$	1786	
$HCOONa$	21	$HCOONa \cdot 2H_2O$	2107	1,26
	22	$HCOONa \cdot 2H_2O$	2092	
	24	$HCOONa \cdot 2H_2O$	2071	
	30	Безводная соль	2280	
	42		2200	
$[C_4H_{10}COO]_2Ca$	20	$[C_4H_{10}COO]_2Ca \cdot 3H_2O$	2603	1,34
	40	$[C_4H_{10}COO]_2Ca \cdot 3H_2O$	2493	
	45	$[C_4H_{10}COO]_2Ca \cdot 3H_2O$	2477	
	50	$[C_4H_{10}COO]_2Ca \cdot H_2O$	2643	
	55		2666	
OHC_6H_4COONa	17,5	$[OHC_6H_4COONa] \cdot 6H_2O$	1822	1,34
	25	Безводная соль	1932	
	30	» »	1915	
	35	» »	1878	

Если бы была известна скорость звука в гидратном комплексе c_2 то, решая совместно (4) и (6), можно было бы определить гидратацию растворенных молекул $n_г$.

В случае же насыщенных растворов исследованных веществ, как уже сказано выше, можно считать известной гидратацию соли и на этом основании определить скорость звука в жидкости, состоящей из квазимолекул, состав которых соответствует составу гидратных оболочек. Результаты подобного расчета приведены в данной таблице.

В случае растворов ацетата бария гидратированным является, вероятно, ион $Ba^{\cdot\cdot}$. Учитывая сравнительно большой радиус $Ba^{\cdot\cdot}$, равный в водных

растворах приблизительно $1{,}71 \cdot 10^{-8}$ *см*, можно считать, что все молекулы гидратной оболочки располагаются в первом слое. Незначительное уменьшение скорости звука в гидратной оболочке с повышением температуры может объясняться влиянием теплового расширения жидкостей.

Если считать [20], что свойства раствора электролита эквивалентны свойствам чистой воды, подвергнутой некоторому эффективному давлению $P_{эфф}$, и на основании экспериментальных данных [14] определить при каком давлении скорость звука в воде равна 1700 *м/сек*, мы получим $P_{эфф} = 10^3$ *атм*, что соответствует эффективному радиусу сольватной оболочки около 4Å*. Подобного рода расчеты могут дать только ориентировочные значения, так как в них не учтено влияние на скорость звука в растворе присутствия аниона, которое иногда очень сильно сказывается на величине скорости звука. В качестве примера можно указать на то, что скорость звука в растворах йодида калия меньше, чем скорость звука в чистой воде, а в растворах хлорида значительно больше.

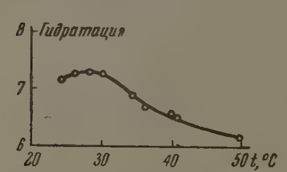


Рис. 6. Гидратация ацетата бария, рассчитанная в предположении несжимаемости гидратной оболочки

На рис. 6 приведены величины гидратации в растворах ацетата бария, рассчитанные при помощи уравнения (1). Следует подчеркнуть отсутствие какого-либо подобия в рассчитанной таким способом гидратации молекул в насыщенных растворах с гидратацией, находящейся в равновесии с растворами твердой фазы.

Сходные рассуждения для растворов ацетата калия приводят к существенно меньшему эффективному радиусу гидратной оболочки, который в данном случае составляет около 2,6 Å. Это, возможно, свидетельствует о способности иона калия внедряться в оболочку молекулы воды. Некоторый подъем скорости звука в гидратной оболочке при 45°С, вероятно, связан с потерей гидратной оболочкой двух молекул воды. Расчет гидратации иона калия в растворах ацетата калия обычным методом, т. е. в предположении исчезающе малой сжимаемости гидратной оболочки, приводит к величинам, существенно меньшим гидратации донной фазы. Это наглядно доказывает недопустимость предположения о несжимаемости гидратной оболочки, так как трудно привести рациональные доводы в пользу вытекающего из этого предположения следствия о дегидратации молекул твердой соли при переходе их в насыщенный раствор.

Средняя скорость звука в гидратной оболочке иона $Na^{\cdot}$, определенная на основании измерения скоростей звука в насыщенных растворах формиата натрия в интервале 21—24°С, составляет ~2090 *м/сек*. Увеличение скорости звука в гидратной оболочке иона натрия, по сравнению с гидратной оболочкой иона калия, может объясняться меньшим, при одном и том же заряде, радиусом иона натрия. Эффективный радиус гидратной оболочки, вычисленный без учета влияния на скорость звука присутствия центрального иона, имеет в этом случае величину порядка ~2,3 Å.

Измерения, выполненные при 30°С и выше, соответствуют равновесию раствора с твердой фазой, состоящей из безводной соли, так что расчет скорости звука должен был бы соответствовать скорости звука в твердой соли. Эти измерения наглядно показывают необходимость учитывать влияние на скорость звука наряду с катионом также и аниона.

Расчет гидратации по методу А. Г. Пасынского опять же приводит к расхождению величин гидратации соли в насыщенном растворе и в на-

---

* Эффективным радиусом в данном случае названо расстояние от центра иона до центра молекулы воды.

одящейся в равновесии с ним твердой фазе. Так, при 35° твердой фазой вляется безводная соль, а в растворе, согласно расчету, на молекулу оли приходятся две молекулы воды. Скорость звука в гидратной оболочке иона кальция (2600 *м/сек* при 20°), вычисленная на основании измерения скоростей звука в растворах изовалерианово кислого кальция, значиельно больше, чем в гидратной оболочке иона бария. Это может объясняться существенно меньшим радиусом иона Ca¨ по сравнению с ионом Ba¨. ффективный радиус гидратной оболочки в этом случае ~2,3 Å, однако та величина получена опять же без учета влияния центрального иона, и в ействительноти размер гидратной оболочки, вероятно, существенно больше.

Расчет гидратации иона Ca¨, на основании представления о несжимаеости гидратной оболочки, применительно к насыщенному раствору изоалериановокислого кальция приводит к исключительно большим величиам гидратации (18—20 молекул воды на молекулу соли) и к аномальной ависимости гидратации молекул от температуры (рис. 7).

Еще более резко выражено влияние аниона на вычисляемую из акустиеских данных величину скорости звука в гидратной оболочке молекул случае солей со сложным анионом. Приером этому является результат акустичеких измерений в растворах салициловоислого натрия. Рассчитанная из измерений насыщенных растворах скорость звука в езводной соли составляет при 25° С в этом лучае всего 1940*м/сек*.

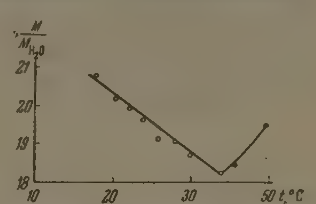


Рис. 7. Зависимость от температуры гидратации изовалериановокислого кальция, вычисленная в предположении о несжимаемости гидратной оболочки

Следует отметить также, что рассчитанная при помощи уравнения (1), на основании кустических измерений в насыщенном расворе, гидратация молекул этой соли в расворе меньше, чем в находящейся в равовесии с раствором твердой соли (при 7,5° С, 4 молекулы H_2O вместо 6). Приеденные выше результаты эксперименталього исследования убеждают в том, что величина скорости звука в астворе мало чувствительна к изменениям во взаимодействии молекул астворителя и растворенного вещества. Такое свойство скорости звука егко объяснить. Как следует из уравнения (3), скорость звука пропорионально корню квадратному из общей энергии молекулярных взаиодействий в жидкости. Удельная энергия молекулярных взаимодействий ля воды очень велика, и поэтому добавка к ней энергии гидратации мало казывается на общей величине потенциальной энергии. Еще меньше то влияние сказывается там, где речь идет только об изменении гидраации, поскольку вероятно, что энергия присоединения первых молекул оды к иону значительно больше, чем энергия присоединения последуощих молекул. Если учесть при этом, что при вычислении скорости звука з величины внутренней энергии извлекается квадратный корень, то алая чувствительность скорости звука к изменениям гидратации ионов удет вполне понятна.

Более чувствительна к изменениям взаимодействия в растворах адиабаическая сжимаемость последних. Это объясняется тем, что адиабатическая жимаемость связана с плотностью жидкости и скоростью звука в ней равнением $\beta = [\rho c^2]^{-1}$, т. е. зависит от произведения ρ и c^2. В то же время лотность жидкости и скорость звука в ней зависят от интенсивности олекулярных взаимодействий, причем рост интенсивности вызывает величение как скорости звука, так и плотности вещества, следуя опреелениым законам. Вполне естественно, поэтому, что произведение ρc^2 ожет быть более чувствительным к изменению энергии молекулярных заимодействий, чем какая-либо иная комбинация из этих величин, или ем каждая из этих величин, взятая в отдельности.

ВЫВОДЫ

1. Величина скорости звука в растворе мало чувствительна к изменениям во взаимодействии молекул растворителя и растворенного вещества.

2. При использовании акустических измерений для изучения свойств растворов и, в частности, при определении гидратации нельзя считать гидратную оболочку вместе с гидратированным ионом или молекулой несжимаемой.

В подобных расчетах необходимо оценивать сжимаемость гидратной оболочки и учитывать ее в дальнейших расчетах. Для оценки сжимаемости различных гидратных оболочек следует использовать изучение акустических свойств насыщенных растворов, находящихся в равновесии с твердой фазой.

3. Акустические измерения могут быть использованы для точного определения энергии гидратации, если учесть последнюю при выводе выражения для скорости звука. Однако подобные вычисления потребуют повышения точности экспериментального определения скорости звука на 1—2 порядка.

4. Адиабатическая сжимаемость более чувствительна к изменениям взаимодействия в растворах, чем скорость звука.

Московский областной
пединститут

Поступила
4.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Barnart. Convent. Rec. I. R. E., 6, 86, 1954.
2. E. L. Carstensen, Journ. Acoust. Soc. Amer., 26, 6, 862, 1954.
3. D. Alan Bies, Journ. Chem. Phys., 23, 3, 428, 1955.
4. E. Yeager, F. Hovorka, Journ. Acoust. Soc. Amer., 25, 3, 443, 1953.
5. А. Г. Пасынский, Журн. физ. химии, 11, 606, 1938.
6. А. Г. Пасынский, Журн. физ. химии, 20, 981, 1946.
7. T. Sasaki, T. Yasunaga, Bull. Chem. Soc. Japan., 28, 4, 269, 1955.
8. Ю. К. Новодранов, С. Н. Синьков, Уч. записки Ленингр. ун-та, серия хим. наук, № 169, вып. 13, 72, 165, 1953.
9. Y. Wada. Applied Phys. (Japan), 17, 257, 1948.
10. H. Shiio, T. Ogawa., H. Yoshihashi, Journ. Amer. Chem. Soc., 77, 19, 4980, 1955.
11. P. Debye, Journ. Chem. Phys., 1, 13, 1933.
12. E. Yeager, H. Dietrick, F. Hovorka, Journ. Acoust. Soc. Amer., 25, 3, 456, 1953.
13. P. Debye, Festschrift. H. Zanger, 2, 877, 1935.
14. A. H. Smith, A. W. Lawson, Journ. Chem. Phys., 22, 3, 351, 1954.
15. Б. Б. Кудрявцев, Применение ультраакустических методов в практике физико-химических исследований, ГТТИ, 1952.
16. J. Walker, A. Fyffe, Journ. Chem. Soc. (Lond.), 83, 179, 1903; R. Abe, Journ. Tok. Chem. Soc., 32, 980, 1911; E. Groschuff, Ber., 36, 1783, 1903; N.V. Sidgwick, E. K. Ewbank, Journ. Chem. Soc. (Long.), 121, 1844, 1922; J.S. Lamsden, Journ. Chem. Soc. (Lond.), 81, 350, 1902.
17. Б. Б. Кудрявцев, Журн. физ. химии, 29, 4, 671, 1955.
18. Б. Б. Кудрявцев, Акуст. журн., 2, 39, 1956.
19. Б. Б. Кудрявцев, Акуст. журн., 2,. 1956.
20. G. Tammann, Zs. phys. Chem., 11, 676, 1893.

THE VELOCITY OF ULTRASONICS PROPAGATION AND THE HYDRATION OF SOLUTIONS

***E. F. Dubinina* and *B. B. Kudriavtsev* (*Moscow*)**

Summary

Sonic velocity in solutions is little sensitive to changes in the interaction between lvent and solute molecules. In applying acoustic measurements to the study of solutions, articularly in determining hydration, the hydrate layer and the hydrated ion or ater molecule can not be considered as incompressible. This compressibility should be aluated and corrected for in the subsequent calculations. In estimating the compressility of various hydrate layers use should be made of the acoustic behavior of saturated lutions in equilibrium with the solid phase. Acoustic measurements may be used for act determinations of the hydration energy, provided the latter is accounted for in deving an expression for the sonic velocity. Such calculations, however, require an increased ecision in the experimental determination of sonic velocity, of the order of 1 or 2 agnitudes. The adiabatic compressibility is more sensitive to changes in the interaction solutions than the velocity of sound.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И КОНСТАНТ НЕСТОЙКОСТИ ПИРИДИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ

Я. И. Турьян и Г. Ф. Серова

Ранее [1] было показано, что, начиная с определенной концентрации пиридина Ру, процесс электровосстановления пиридиновых комплексов никеля на ртутном капельном электроде протекает обратимо. В отсутствии желатины электродный процесс становится обратимым при значительно меньших концентрациях пиридина, чем при добавке желатины. Обратимость процесса выражена наиболее четко при малых концентрациях никеля (0,1—0,2 *ммоль/л*). Результаты этих опытов (табл. 1. 2) на фоне 0,1 и 1 *M* KNO_3 без желатины были использованы в настоящей работе для определения состава и констант нестойкости пиридиновых комплексов никеля. Температура измерений 25°±0,3°С.

В литературе отсутствуют данные по устойчивости пиридиновых комплексов никеля в растворе [2], если не считать приведенную в работе Бьеррума [3] константу образования комплекса $[NiPy_6]^{2+}$. К сожалению, из работы [3] не ясно, в каких условиях существует этот комплекс. Состав пиридиновых комплексов никеля в растворе исследовался Кохом [4] потенциометрическим методом (косвенное определение при помощи серебряного электрода) и методом распределения. Автором [4] было установлено, что при $c_{Py} = 0{,}2—0{,}5$ *M* и $c_{NiSO_4} = 0{,}03—0{,}1$ *M* образуется комплексный ион $[NiPy_2]^{2+}$.

Таблица 1

Расчет функций $F(x)$ для нахождения констант нестойкости пиридиновых комплексов никеля в растворе 0,1 *M* KNO_3: $c_{NiSO_4} \sim 0{,}2$ *ммоль/л*

c_{Py}, *моль/л*	$\frac{i_d}{c_{Ni}}$, $\frac{\mu A}{ммоль/л}$	Угловой коэфф. прямых $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$	$-\varphi^{1/2}$, V	$F_0(x)$	$F_1(x)$	$F_2(x)$	$F_3(x)$
Без пиридина	7,14	—	0,779	1,00	—	—	—
$1{,}27 \cdot 10^{-2}$	6,63	0,033	0,781	1,26	20,5	—	—
$2{,}73 \cdot 10^{-2}$	6,98	0,028	0,783	1,40	14,7	—	—
$5{,}31 \cdot 10^{-2}$	6,38	0,030	0,790	2,64	30,9	299	3940
$9{,}91 \cdot 10^{-2}$	6,34	0,029	0,799	5,36	44,0	293	2050
$1{,}24 \cdot 10^{-1}$	6,14	0,028	0,906	9,58	69,2	437	2800
$2{,}39 \cdot 10^{-1}$	5,18	0,032	0,826	53,8	221	862	3230
$3{,}63 \cdot 10^{-1}$	5,52	0,030	0,842	167,6	459	1224	3130
					K_1	K_2	K_3
					$6{,}7 \cdot 10^{-2} \pm$ $\pm 2{,}2 \cdot 10^{-2}$	$1{,}1 \cdot 10^{-2} \pm$ $\pm 0{,}5 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3 \cdot 10^{-4} \pm$ $\pm 0{,}5 \cdot 10^{-4}$

Найденная нами зависимость между потенциалом полуволны ($\varphi^1/_{2c}$) и логарифмом концентрации комплексообразователя (пиридина) выражается кривой (рис. 1), что, как известно, свидетельствует об одновременном электровосстановлении нескольких форм комплексного иона, а также простых (гидратированных) ионов никеля.

Таблица 2

Расчет функций $F(x)$ для нахождения констант нестойкости пиридиновых комплексов никеля в растворе 1 M KNO_3; $c_{NiSO_4} \sim 0{,}2$ *ммоль/л*

c_{Py}, *моль/л*	$\frac{i_d}{c_{Ni}}$, $\frac{\mu A}{ммоль/л}$	Угловой коэфф. прямых $\varphi - \lg \frac{i}{i_d - i}$	$-\varphi_{1/2}$, V	$F_0(x)$	$F_1(x)$	$F_2(x)$	$F_3(x)$
без пиридина	4,88	—	0,778	1,00	—	—	—
$1{,}27 \cdot 10^{-2}$	6,25	0,028	0,780	(0,91)	—	—	—
$2{,}73 \cdot 10^{-2}$	6,51	0,030	0,784	1,20	7,3	—	—
$5{,}31 \cdot 10^{-2}$	6,52	0,029	0,791	2,07	20,2	239	3000
$9{,}91 \cdot 10^{-2}$	6,29	—	0,804	5,90	49,5	424	3470
$1{,}24 \cdot 10^{-1}$	6,30	0,027	0,808	8,06	57,0	399	2580
$3{,}63 \cdot 10^{-1}$	5,84	0,027	0,845	156	427	1155	2960
$6{,}04 \cdot 10^{-1}$	5,64	0,030	0,862	606	1002	1648	2600
					K_1	K_2	K_3
					$1{,}3 \cdot 10^{-1}$	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$

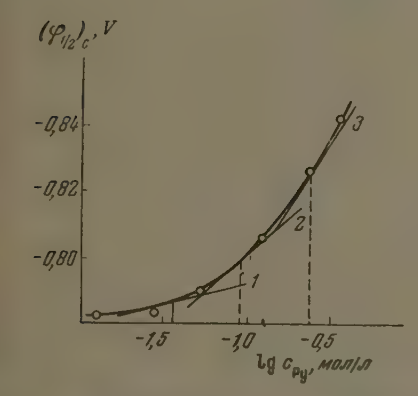


Рис. 1. Зависимость между потенциалом полуволны и логарифмом концентраций пиридина: *1* — $\text{tg}\alpha = 0{,}015$; *2* — $\text{tg}\alpha = 0{,}045$; *3* — $\text{tg}\alpha = 0{,}075$

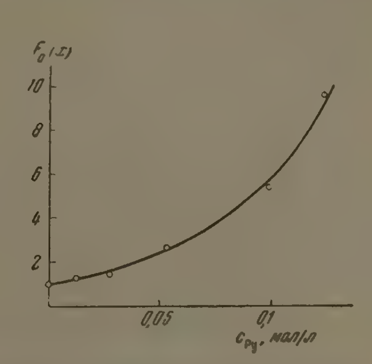


Рис. 2. Зависимость функции $F_0(x)$ от концентрации пиридина

В этом случае определение состава комплексных ионов и соответствующих констант нестойкости может быть выполнено при помощи метода Де-Форда и Юма [5], либо по более простому, но приближенному методу К. Б. Яцимирского [6]. Одним из нас [7] были проведены анализ и сравнение этих методов. В настоящей работе мы пользовались обоими методами.

Согласно [5], зависимость между потенциалом полуволны $(\varphi_{1/2})_c$ и концентрацией адденда (c_{Py}) при ступенчатом комплексообразовании выражается следующим уравнением:

$$(\varphi_{1/2})_c = (\varphi_{1/2})_s - \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_s}{i_c} - \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \frac{c_{Py}}{K_1} + \frac{c^2_{Py}}{K_2} + \ldots + \frac{c^j_{Py}}{K_j}\right), \quad (1)$$

где $(\varphi_{1/2})_s$ — потенциал полуволны при электровосстановлении простых ионов; i_c — константа диффузионного тока комплексного иона; i_s — то же для простого иона; $K_1, K_2, \ldots, K_j$ — соответствующие константы нестойкости.

Для нахождения констант нестойкости из уравнения (1) вычисляют $F_0(x)$ для различных значений c_{Py} (табл. 1, 2):

$$F_0(x) = \text{anti}\ln\left\{\frac{nF}{RT}[(\varphi_{1/2})_s - (\varphi_{1/2})_c] + \ln\frac{i_s}{i_c}\right\} =$$

$$= 1 + \frac{c_{Py}}{K_1} + \frac{c_{Py}^2}{K_2} + \ldots + \frac{c_{Py}^j}{K_j}. \quad (2)$$

Вычисление $F_0(x)$ требует знания обратимого потенциала полуволны простого иона никеля $(\varphi_{1/2})_s$. Эта величина была нами найдена ранее [1]:

$$(\varphi_{1/2})_s = -0{,}779\,V\,(0{,}1M\,KNO_3) \text{ и } (\varphi_{1/2})_s = -0{,}778\,V\,(1M\,KNO_3).$$

Строя график $F_0(x)$ в зависимости от c_{Py} (рис. 2), можно путем нахождения наклона касательной в точке $c_{Py} = 0$ $\left\{\left[\frac{\partial F_0(x)}{\partial c_{Py}}\right]_{c_{Py}=0} = \frac{1}{K_1}\right\}$ определить K_1. Подобный график, как и последующие, приводятся для растворов $0{,}1M$ $KNO_3 + Py$; для $1M$ $KNO_3 + Py$ эти графики имели аналогичный вид. Константы нестойкости были найдены для обоих растворов (табл. 1,2).

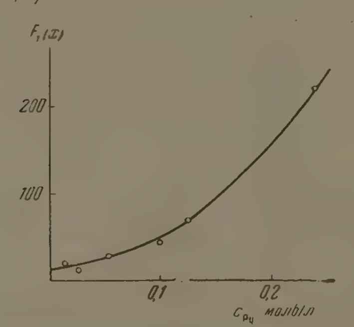


Рис. 3. Зависимость функции $F_1(x)$ от концентрации пиридина

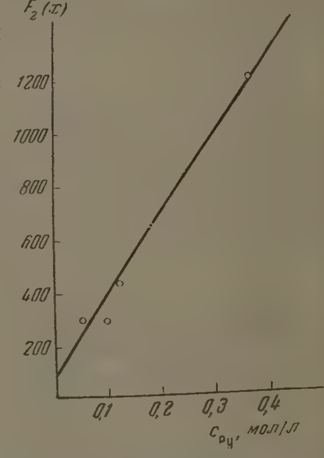


Рис. 4. Зависимость функции $F_2(x)$ от концентрации пиридина

Из значения наклона касательной к кривой $F_0(x) - c_{Py}$ при $c_{Py} = 0$ $K_1 = 8\cdot10^{-2}$. Эту же величину можно определить путем вычисления $F_1(x)$ (табл. 1, 2)

$$F_1(x) = \frac{F_0(x) - 1}{cx}, \quad (3)$$

Затем при помощи графика $F_1(x) - c_{Py}$ (рис. 3), экстраполируя кривую к $c_{Py} = 0$, получим $K_1 = 6{,}7\cdot10^{-2}$. Как видно, K_1, найденная экстраполяцией, хорошо совпадает с K_1 из наклона касательной. В табл. 1,2 даны константы нестойкости, полученные экстраполяцией. Наклон касательной к кривой $F_1(x) - c_{Py}$ при $c_{Py} = 0$ дает $K_2 = 9{,}1\cdot10^{-3}$. Построение же графика $F_2(x) - c_{Py}$ (рис. 4), где

$$F_2(x) = \frac{F_1(x) - (1/K_1)}{c_{Py}}, \quad (4)$$

и экстраполяция прямой к $c_{Py} = 0$ дает $K_2 = 1{,}1\cdot10^{-2}$, достаточно близкую к K_2 из наклона касательной. Повторяя аналогичное построение

рафика для $F_3(x)$

$$F_3(x) = \frac{F_2(x) - (1/K_2)}{c_{Py}}, \tag{5}$$

айдем $K_3 = 3{,}3 \cdot 10^{-4}$ (рис. 5), совпадающую с значением $K_3 = 3{,}3 \cdot 10^{-4}$ з наклона прямой (рис. 4).

В работе [7] указывалось, что отличие $F(x)$ от нуля при $c_x = 0$ видетельствует о существовании соответствующего комплексного иона растворе. Кроме того, из уравнения (1) следует, что для наибольшего оординационного числа, возможного в данных условиях, зависимость ежду $F(x)$ и c_{Py} имеет вид прямой, параллельной оси абсцисс. В нашем лучае это получилось для $F_3(x)$ (рис. 5). Таким образом в исследован ом интервале концентраций пиридина 0,01—0,5M при концентрации $Ni^{2+} \approx 0{,2}$ *ммоль/л* образуются три комплексных иона $[NiPy]^{2+}$, $[NiPy_2]^{2+}$ и $[NiPy_3]^{2+}$ с константами нестойкости $K_1 = 6{,}7 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$ и $K_3 = 3{,}3 \cdot 10^{-4}$ (0,1M KNO_3). Все константы соответствуют растворам с одинаковой ионой силой.

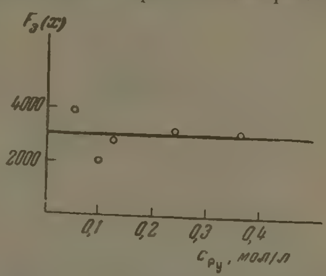


Рис. 5. Зависимость функции $F_3(x)$ от концентрации пиридина

Приняв сумму концентраций

$$c_{Ni^{2+}} + c_{[NiPy]^{2+}} + c_{[NiPy_2]^{2+}} + c_{[NiPy_3]^{2+}} = 100\%.$$

использовав вышеприведенные константы нестойкости, мы построили кривые зависимости концентраций различных форм комплексного иона, также концентрации простого иона, от концентрации аддендa (рис. 6).

Интересно отметить, что при малых концентрациях пиридина ($\sim 10^{-2}M$) растворе доминируют простые ионы никеля ($\sim 80\%$). Однако, в отличие от растворов никеля без пиридина, электродный процесс протекает братимо. Это, как уже указывалось [1], свидетельствует об участии электродной реакции пиридинового комплекса, скорее всего, в данных словиях $[NiPy]^{2+}$, присутствующего уже в заметном количестве ($\sim 15\%$). ледовательно, электродная реакция может быть записана так:

$$Ni^{2+} + Py \rightarrow [NiPy]^{2+} \xrightarrow{+2e} Ni(Hg) + Py.$$

При более высоких концентрациях Py не исключено участие в электродой реакции других комплексов $[NiPy_2]^{2+}$ и $[NiPy_3]^{2+}$.

Для нахождения констант нестойкости при помощи метода К. Б. Яцимирского [6] проводят касательные к кривой $(\varphi_{1/2})_c - \lg c_{Py}$ (рис. 1) под пределенными углами:

$$\frac{\partial (\varphi_{1/2})_c}{\partial \lg c_{Py}} = -\frac{0{,}059}{n}\left(p + \frac{1}{2}\right), \tag{6}$$

де $p = 1, 2, 3, \ldots$ и т. д.

Точки касания дают c_{Py}, равную $\varkappa_1 = K_2/K_1$ ($\operatorname{tg} \alpha = 0{,}045$), $\varkappa_2 = K_3/K_2$ $\operatorname{tg} \alpha = 0{,}075$) и т. д. Определив $\varkappa$, при помощи уравнения

$$(\varphi_{1/2})_c = (\varphi_{1/2})_s + \frac{0{,}059}{n} \lg K_{p+1} - \frac{0{,}059}{n} \lg 2 - \frac{0{,}059}{n} \lg \varkappa^{p+1}, \tag{7}$$

ычисляют значения констант нестойкости. В таком виде метод К. Б. Яцимирского, как и метод де-Форда и Юма, требует знания потенциала полуволны простого иона. Однако некоторое развитие метода К. Б. Яцимирского позволяет обойтись в расчетах без потенциала полуволны простого

иона, что особенно важно в случае необратимого электровосстановления простых ионов (Ni^{2+} Co^{2+} и др.). С этой целью следует построить касательную к кривой $(\varphi_{1/2})_c - \lg c_{Py}$, соответствующую углу при $p = 0$ [уравнение (6)], т. е. $\operatorname{tg}\alpha = 0{,}015$ (рис. 1). Очевидно, что в точке касания $c_{Py} = \varkappa_0 = K_1$. Затем, как указывалось выше, находят $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ и т. д. и, зная K_1, вычисляют K_2, K_3 и т. д. из уравнений $\varkappa_1 = K_2/K_1$, $\varkappa_2 = K_3/K_2$ и т. д.

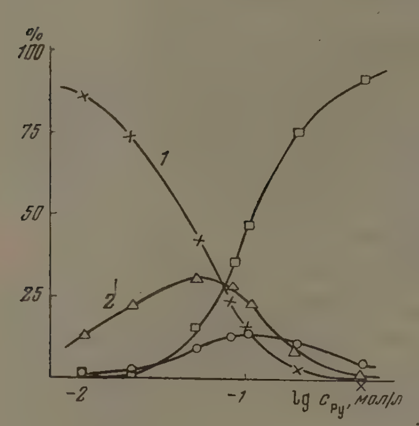


Рис. 6. Зависимость концентраций простого иона и различных форм комплексного иона от концентрации пиридина: 1 — Ni^{2+}; 2 — $[NiPy]^{2+}$; 3 — $[NiPy_2]^{2+}$; 4 — $[NiPy_3]^{2+}$

В настоящей работе мы применили этот прием расчета констант нестойкости. Результаты вычисления констант нестойкости (0,1 M KNO_3) по методу К. Б. Яцимирского представлены в табл. 3, там же для сравнения даны константы, найденные при помощи метода [5]. По порядку величин соответствующие константы достаточно хорошо совпадают. Некоторое различие между константами следует отнести за счет приближенности метода К. Б. Яцимирского, обусловленной, как указывалось в работе [7], допущением о доминировании только двух форм комплексных ионов в точке равных концентраций этих ионов. Из рис. 6. видно, что в точках равных концентраций:

$$(c_{Ni^{2+}} = c_{[NiPy]^{2+}}, \quad c_{[NiPy]^{2+}} = c_{[NiPy_2]^{2+}}, \ c_{[NiPy_2]^{2+}} = c_{[NiPy_3]^{2+}}).$$

ни одна из пар ионов не доминирует. Отсюда некоторая неточность констант, найденных по методу К. Б. Яцимирского.

Таблица 3

Сравнение констант нестойкости, найденных методами [5] и [6]

	K_1 $[NiPy]^{2+}$	K_2 $[NiPy_2]^{2+}$	K_3 $[NiPy_3]^{2+}$
Метод [5]	$6{,}7 \cdot 10^{-2}$	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$
Метод [6]	$3{,}6 \cdot 10^{-2}$	$0{,}3 \cdot 10^{-2}$	$8{,}0 \cdot 10^{-4}$

В заключение необходимо указать, что изменение ионной силы раствора в 10 раз практически не изменяло константы нестойкости пиридиновых комплексов никеля (табл. 1, 2). Некоторое понижение константы с уменьшением ионной силы наблюдалось только для иона $[NiPy]^{2+}$.

ВЫВОДЫ

1. Из полярографических данных определены состав и константы нестойкости пиридиновых комплексов никеля в растворах 0,1 и 1M KNO_3.

2. Показано, что в интервале концентраций пиридина 0,01—0,5M ($c_{NiSO_4} \approx 0{,}2$ *ммоль/л*) образуются пиридиновые комплексы никеля состава $[NiPy]^{2+}$, $[NiPy_2]^{2+}$ и $[NiPy_3]^{2+}$ с константами нестойкости соответственно $K_1 = 6{,}7 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 1{,}1 \cdot 10^{-2}$ и $K_3 = 3{,}3 \cdot 10^{-4}$ (0,1M KNO_3).

3. Константы нестойкости, найденные по методу [5], по порядку еличин совпадали с соответствующими константами, полученными при омощи метода К. Б. Яцимирского [6].

4. Некоторое развитие метода К. Б. Яцимирского позволило выполить расчет констант нестойкости без использования потенциала полуолны простого иона, что особенно важно в случае необратимого электровосстановления простых ионов (Ni^{2+}, Co^{2+} и др.).

Кишиневский государственный университет

Поступила 17. V 1956

ЛИТЕРАТУРА

Я. И. Турьян и Г. Ф. Серова, Журн. физ. химии, 31, 1976, 1956,
К. Б. Яцимирский, Усп. химии, 22, 410, 1953.
J. Bjerrum, Chem. Rev., 46, 381, 1951.
F. K. V. Koch, Journ. Chem. Soc., 1418, 1931.
D. D. Deford a. D. N. Hume, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 5321, 1951.
К. Б. Яцимирский, Сб. статей по общей химии, 1, 193, 1953.
Я. И. Турьян, Журн. общ. химии, 7, 1956.

A POLAROGRAPHIC INVESTIGATION OF THE COMPOSITION AND THE INSTABILITY CONSTANTS OF THE PYRIDINE COMPLEXES OF NICKEL

***Ya. I. Turyan* and *G. F. Serova* (*Kischenev*)**

Summary

The composition and instability constants pyridine complexes of nickel in 0.1 and M KNO$_3$ solutions have been determined from polarographic data. It has been shown that the range of 0.01—0.5 M pyridine concentration ($C_{NiSO_4} \approx 0.2$ *mmole/l*) pyridine ickel complexes of the composition $(NiPy)^{2+}$, $(NiPy_2)^{2+}$ and $(NiPy_3)^{2+}$ and instability onstants $K_1 = 6.7 \times 10^{-2}$, $K_2 = 1.11 \times 10^{-2}$ and $K_3 = 3.3 \times 10^{-4}$(0.1 M KNO$_3$) resectively are formed. The instability constants obtained according to DeFord and Humen's ethod are of the same order of magnitude as the respective constants obtained by the ethod of K. B. Yatsimirskii. A slight modification of the latter method permitted e calculation of the instability constants without use of the half wave potential of the mple ion, which is highly important for cases of the irreversible reduction of such ions Ni^{2+}, Co^{2+}, etc.).

ТЕРМОДИНАМИКА РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

VII. РАВНОВЕСИЕ ВОЛЬФРАМАТА НИКЕЛЯ С ВОДОРОДОМ

Т. Н. Резухина, Г. М. Дугачева и Ю. П. Симанов

Ранее были опубликованы исследования [1—5] по термодинамике вольфраматов кальция, магния, марганца, железа, кобальта, меди и молибдатов магния и кальция.

В настоящей работе было проведено исследование равновесия вольфрамата никеля с водородом, дополненное рентгенографическим исследованием продуктов его восстановления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление и анализ препарата. Вольфрамат никеля получался путем осаждения $Ni(NO_3)_2$ эквивалентным количеством K_2WO_4.

Исходные соли предварительно очищались троекратной перекристаллизацией. Осадок $NiWO_4$ тщательно промывался, высушивался и прокаливался при 800—900°C. Полученный препарат подвергался химическому анализу. $NiWO_4$ с трудом разлагается даже при продолжительном кипячении в смеси $HNO_3 + HCl$, поэтому навеска прокаленного вольфрамата полностью восстанавливалась в токе водорода, причем убыль в весе отвечала содержанию кислорода в препарате. Вначале восстановление $NiWO_4$ производилось при низкой температуре (около 700°C) во избежание улетучивания W_3O_8, который является одним из промежуточных продуктов восстановления. Восстановленный препарат, состоявший, как показало рентгенографическое исследование, из смеси металлического вольфрама и интерметаллического соединения, разлагался обработкой концентрированными $HNO_3 + HCl$, причем вольфрамовая кислота выпадала в осадок (для полного осаждения вольфрама применялся цинхонин [6]), а никель переходил в раствор. Далее вольфрам определялся в виде WO_3, а никель — с диметилглиоксимом. Анализ показал, что полученному соединению отвечает формула $NiWO_4$ (точность 0,2%).

Интерметаллические соединения в системе Ni-W. Для выяснения природы продуктов частичного и полного восстановления $NiWO_4$ нами был использован рентгенофазовый анализ. Ввиду того что рентгенограмма продуктов полного восстановления $NiWO_4$ при 900° C показала наличие в них металлического вольфрама и отсутствие металлического никеля, а также наличие других фаз, следовало ожидать, что никель с вольфрамом дали одно или несколько интерметаллических соединений. В литературе имеются указания на существование в системе Ni—W различных интерметаллических соединений и твердых растворов.

В монографии Хансена [7] указано, что Ирман методом термического анализа обнаружил в этой системе интерметаллическое соединение Ni_6W; Рабес и Шенк [8], изучавшие при 800°C тройную систему Ni — W — O методом измерения констант равновесия восстановления окисью углерода смесей WO_3 и NiO различного состава, указывают на существование кроме Ni_6W еще одного интерметаллического соединения NiW.

Диаграмма состояния системы Ni — W изучалась Ф. К. Гарьяновым и В. И. Третьяковым [9] методом рентгеновского анализа. Образцы получались восстановлением смеси WO_3 и Ni_2O_3 при 950—1100°C.

Полученные сплавы отжигались при 700—1100°C. Оказалось, что образцы, отожженные ниже 1000°C и содержащие по весу до 35% вольфрама,— однофазны (так называемая α-фаза, представляющая собой твердый раствор W в Ni); образцы, содержащие от 35 до 43% W — двухфазны (α- и β-фазы, последняя, как установили авторы, представляет собой интерметаллическое соединение Ni_4W, содержащее 43,6% вольфрама и имеющее кубическую решетку с $a = 12{,}785 \pm 0{,}003$ Å).

При 43,6% W получается однофазный образец (β-фаза), а образцы, содержащие до

95% W, двухфазны (β-фаза и новая γ-фаза, представляющая раствор Ni в W, причем содержание Ni в твердом сплаве не больше 5%). Сплавы, содержащие больше 95% W однофазны (γ-фаза).

Авторами [9] установлено, что β-фаза устойчива лишь в области температур ниже 990—1000°C.

Сплавы, отожженные при 1000—1100°C, в зависимости от состава состоят или из твердого раствора W в Ni (α-фаза, область гомогенности до 35% W), или никеля в вольфраме (γ-фаза, область гомогенности до 4—5% Ni), или из обоих твердых растворов (α- и γ-фаз). Авторы признают, что небольшую область гомогенности имеет и β-фаза. Постоянные решетки сплавов, взятые из участков, лежащих по обе стороны от этого соединения, изменяются следующим образом: сплав с содержанием W = 38,87% имеет a = 12,779 Å, а с содержанием W = 47,06% — a = 12,796 Å. Никаких других соединений, в частности Ni_6W, не обнаружено.

Позже Элингер и Сайкс [10], исследуя систему Ni — W, также подтвердили как наличие двух твердых растворов, так и образование фазы Ni_4W в результате перитектической реакции α- и γ-фаз, которая имеет место при 970°C. Области гомогенности α- и γ-фаз, по их мнению, сужены (например, γ-фаза содержит лишь 0,3% Ni). α-фазе авторы приписывают кубическую решетку с a = 3,66 Å; β-фаза имеет объемноцентрированную кубическую решетку, но значение a не дано. Для β-фазы данных ни о параметрах, ни о структуре не приведено.

Детальному изучению структуры и природы β-фазы посвящена обстоятельная работа Эпремиана и Харкера [11]. Авторы приходят к выводу, что Ni_4W может быть классифицирован как интерметаллическое соединение, так как оно имеет узкий интервал гомогенности, простую стехиометрическую формулу и упорядоченную структуру; β-фаза характеризуется большой хрупкостью, высокой твердостью и относительно высоким электросопротивлением.

Структура Ni_4W — тетрагональная, объемноцентрированная с a = 5,730 ± 0,001 Å, c = 3,553 ± 0,001 Å и c/a = 0,620.

Элементарная ячейка состоит из двух атомов W и восьми атомов Ni. Авторы пришли к убеждению, что β-фаза образуется при продолжительном нагревании ниже 970 ± 10°C из α-гранецентрированной кубической фазы и γ-объемноцентрированной кубической фазы.

Структура Ni_4W основывается первоначально на α-гранецентрированной кубической решетке, которая испытывает легкое тетрагональное искажение.

Полученные нами рентгенограммы полностью восстановленного при 800—900° C $NiWo_4$ показали, что конечными продуктами восстановления $NiWO_4$ являются металлический W и интерметаллическое соединение Ni_4W (полученные нами постоянные решетки $NiWO_4$ совпадают с данными Эпремиана и Харкера [11]).

Исследование равновесия $NiWO_4 + H_2$. Мы пользовались циркуляционным методом, подробно описанным ранее [1, 2]. Состав равновесного препарата определялся по убыли веса лодочки с препаратом до и после опыта. Однако одним из промежуточных продуктов восстановления $NiWO_4$ является, по-видимому, W_3O_8, который в вакууме при высоких температурах легко сублимируется, что может дать ошибку в определении состава препарата. Во избежание этого, мы не оставляли частично восстановленный $NiWO_4$ в вакууме при нагревании

Восстановление $NiWO_4$ водородом идет в три стадии.

Рабес и Шенк [8], изучая систему Ni, W—O при температуре 800°C—восстанавливали окисью углерода, наряду со смесями NiO + WO_3, также $NiWO_4$. Восстановление вольфрамата никеля производилось ими при одной температуре, так что рассчитать все термодинамические функции этой соли по их данным нельзя. Из полученной Рабес и Шенком [8] при 800°C изотермы восстановления $NiWO_4$ водородом видно, что оно идет в три стадии, которым отвечают следующие твердые фазы:

1. 79% CO_2 — $NiWO_4$, $NiW(WO_4)_4$, Ni.
2. 68% CO_2 — Ni_6WO_2, W_3O_8, WO_2.
3. 38% CO_2 — WO_2, Ni_6W, NiW.

Рентгенографического исследования твердых продуктов Рабес и Шенк не производили*.

* В работе И. А. Васильевой, Я. И. Герасимова, Ю. П. Симанова (Журн. физ. химии 31, 682, 1957) показано, что восстановление WO_3 водородом выше 600° C идет в четыре стадии: $WO_3 \rightarrow WO_{2,90} \rightarrow WO_{2,72} \rightarrow WO_2 \rightarrow W$, и даны межплоскостные расстояния, отвечающие всем промежуточным окислам вольфрама.

Сопоставление наших рентгенографических данных с данными вышеуказанной работы позволило установить, что конечными продуктами на первой стадии восстанов-

Таблица 1

Константы равновесия восстановления $NiWO_4$ водородом

№	Состав препарата (атомов О на 1 атом W)	$K_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$	Средн. значен. K_p	№	Состав препарата (атомов О на 1 атом W)	$K_p = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}$	Средн. значен. K_p
		806° C				950,4° C	
1	3,89	1,906		46	3,60	3,813	
2	3,72	1,832		47	3,11	3,880	
3	3,65	1,880		48	2,92	3,826	
4	3,69	1,745		49	2,93	3,715	K_pI=3,814
5	3,44	1,880	K_p I - 1,876	50	2,7	3,750	
6	3,04	1,933		51	3,06	3,970	
7	2,99	1,790		52	2,73	3,948	
8	2,66	1,828		53	3,78	3,609	
9	2,59	1,764		54	2,6	1,969	
10	2,50	1,360		55	2,6	1,920	
11	2,365	1,165		56	2,34	1,862	
12	2,38	1,173		57	2,11	1,805	
13	2,28	1,232	K_p II=1,185	58	2,20	1,790	K_pII=1,836
14	2,214	1,209		59	2,04	1,844	
15	2,20	1,144		60	2,55	1,880	
16	2,09	1,040		61	1,99	0,896	
17	2,08	0,800		62	1,84	0,670	
18	2,06	0,483		63	1,61	0,681	
19	2,00	0,670		64	1,529	0,675	
20	1,90	0,414		65	1,419	0,661	
21	1,88	0,430		66	0,923	0,682	K_pIII=0,675
22	1,6	0,425	K_pIII=0,422	67	0,787	0,675	
23	1,512	0,417		68	0,346	0,682	
24	1,35	0,417		69	0,10	0,675	
25	1,37	0,389				994,1° C	
		861° C		70	3,93	4,475	
26	3,9	2,417		71	3,45	4,500	
27	3,42	2,445		72	3,12	4,411	
28	3,33	2,452		73	3,10	4,430	K_pI=4,484
29	3,307	2,530	K_pI=2,460	74	2,84	4,480	
30	3,12	2,380		75	2,732	4,448	
31	2,73	2,490		76	2,60	2,572	
32	2,68	1,450		77	2,64	2,065	
33	2,64	1,907		78	2,55	2,028	
34	2,60	2,113		79	2,56	2,035	K_pII=2,00
35	2,58	1,403		80	2,43	1,978	
36	2,39.	1,513		81	2,23	1,950	
37	2,139	1,486	K_p II=1,451	82	2,02	1,180	
38	2,12	1,402		83	2,00	1,090	
39	2,03	1,173		84	2,00	0,748	
40	1,99	0,808		85	1,55	0,749	
41	1,87	0,502		86	1,271	0,729	
42	1,77	0,508		87	0,857	0,757	K_pIII=0,743
43	1,324	0,510	K_pIII=0,510	88	0,38	0,720	
44	1,1	0,530		89	0,127	0,757	
45	0,1	0,500					

На рис. 1 представлены наши данные по константам равновесия восстановления $NiWO_4$ водородом при 806, 861, 950 и 994° С. Нами было измерено около 90 величин констант равновесия, особо тщательно опреде-

---

ления $NiWO_4$, которая заканчивается при составе $NiWO_{2,7}$, являются Ni и $WO_{2,72}$ (линии исходного $NiWO_4$ сохраняются почти до конца первой стадии) и что рентгенограммы продуктов, отвечающих второй стадии восстановления содержат линии $WO_{2,72}$, WO_2 и Ni (решетка Ni слегка изменена: вместо стандартной $a = 3{,}52$ Å имеем $a = 3{,}54$ Å). По-видимому, вторая стадия отвечает восстановлению $WO_{2,72}$ до WO_2, а никель в равновесии не участвует. Это подтверждается также и тем, что константа равновесия на этой стадии при 800° у нас совпадает с константой равновесия при этой же температуре в указанной работе. В конце второй стадии на рентгенограмме имеются линии только WO_2 и Ni (также с измененной решеткой).

лялись места переходов от одной стадии к другой. Из рис. 1 отчетливо видно, что первая стадия оканчивается при всех температурах при валовом составе твердой фазы $NiWO_{2.67}$, вторая — при $NiWO_2$. Полученные константы равновесия приведены в табл. 1. По-видимому, двухфазные дивариантные области, которые имеются на изотерме Рабес и Шенка, вовсе отсутствуют или очень узки по составу. Возможно, что удлинение второй стадии восстановления $NiWO_4$ у Шенка и Рабеса объясняется улетучиванием W_3O_8, в связи с чем точки сдвинуты в сторону меньшего содержания кислорода в препарате. Кроме того, каждая из областей наклона кривой у Шенка и Рабес определяется всего лишь одной точкой, что явно недостаточно.

Следует отметить, что наличие неотчетливых переходов у Шенка

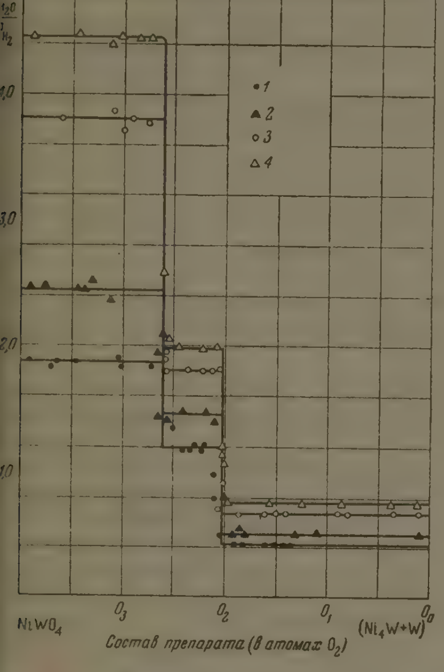


Рис. 1. Зависимость константы равновесия восстановления $NiWO_4$ водородом от состава твердой фазы и от температуры. *1* — 806,4°C, *2* — 861°C; *3* — 950°C, *4* — 994°C

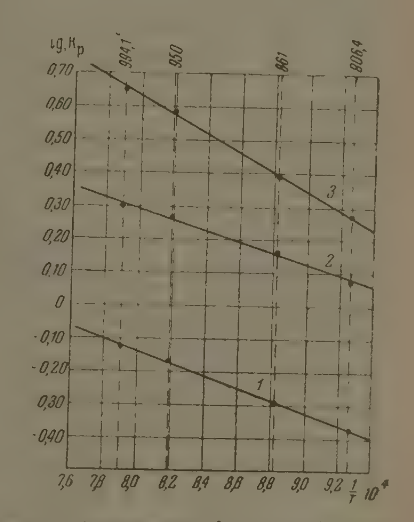


Рис. 2. Зависимость lg K от $1/T$ для равновесия восстановления $NiWO_4$ водородом. *1* — третья стадия; *2* — вторая стадия; *3* — первая стадия

и Ребеса может быть также объяснено недостаточной чистотой препарата (получение препарата в работе не описано). Нами было замечено, что если получать $NiWO_4$ спеканием WO_3 и NiO в эквивалентных соотношениях при 800—1000°C, то на рентгенограмме, наряду с преобладанием линий $NiWO_4$, обнаруживаются линии WO_3 и NiO, а зависимость константы равновесия от температуры указывает на наличие твердых растворов. Поэтому все измерения нами производились с $NiWO_4$, полученным осаждением.

На рис. 2 нанесены в зависимости от $1/T$ значения десятичных логарифмов средних для каждой температуры констант равновесия для всех трех стадий. Точки хорошо укладываются на соответствующие прямые, что также доказывает, что восстановление идет в исследованном интервале температур (800—900°C) при всех температурах с образованием одних и тех же фаз для каждой из всех трех стадий восстановления.

Нужно отметить, что при восстановлении $NiWO_4$ при температурах выше 1000° (данные в работе не приводятся) логарифмы констант не укладываются на эти прямые, что, очевидно, связано с образованием α-фазы вместо β-фазы (Ni_4W).

Применение метода наименьших квадратов позволило дать для зависимости $\lg K_p$ от $1/T$ следующие уравнения:

$$\text{Для 1 стадии}\quad \lg K_p\,\mathrm{I} = \lg\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)_{\mathrm{I}} = -\frac{2828,03}{T} + 2,8881.$$

$$\text{Для 2 стадии}\quad \lg K_p\,\mathrm{II} = \lg\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)_{\mathrm{II}} = -\frac{1667,3}{T} + 1,62337.$$

$$\text{Для 3 стадии}\quad \lg K_p\,\mathrm{III} = \lg\left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)_{\mathrm{III}} = -\frac{1827,15}{T} + 1,3181.$$

Расхождение наших опытных данных с константами, вычисленными по этим уравнениям, составляет соответственно по стадиям в среднем 1,0; 1,3 и 0,5.

Уравнения реакций восстановления на этих трех стадиях суммарно (по содержанию кислорода в твердой фазе) могут быть записаны в следующем виде:

$$1.\ NiWO_4 + 1,333H_2 = NiWO_{2,667} + 1,333H_2O \qquad (I)$$

$$2.\ NiWO_{2,667} + 0,667H_2 = NiWO_2 + 0,667H_2O. \qquad (II)$$

$$3.\ NiWO_2 + 2H_2 = \frac{1}{4}Ni_4W + \frac{3}{4}W + 2H_2O. \qquad (III)$$

Общее уравнение восстановления $NiWO_4$ водородом имеет вид

$$NiWO_4 + 4H_2 = \frac{1}{4}Ni_4W + \frac{3}{4}W + 4H_2O \qquad (IV)$$

Приводимые в этих уравнениях формулы $NiWO_{2,667}$ и $NiWO_2$ дают только суммарный состав твердой фазы в конце первой и второй ступеней восстановления $NiWO_4$.

Так как опытные величины констант равновесия относятся соответственно к трем стадиям восстановления $NiWO_4$, то для вычисления $\lg K_p\,\mathrm{IV}$, характеризующего процесс полного восстановления, необходимо сложить величины логарифмов $K_p\mathrm{I}$, $K_p\,\mathrm{II}$, $K_p\,\mathrm{III}$ для всех трех стадий, умножив каждую из величин предварительно на величину n — число затраченных молей H_2, или, что то же, на число грамм-атомов кислорода, отнятых у вольфрамата в данной стадии восстановления:

$$\lg K_p\,\mathrm{IV} = 1,333 \lg K_p\,\mathrm{I} + 0,667 \lg K_p\,\mathrm{II} + 2 \lg K_p\,\mathrm{III}.$$

Используя вышеприведенные уравнения зависимости от $1/T$ для $\lg K_p\,\mathrm{I}$, $\lg K_p\,\mathrm{II}$ и $\lg K_p\,\mathrm{III}$, имеем

$$\lg K_p\,\mathrm{IV} = -\frac{8536,48}{T} + 7,6789.$$

Зная $\lg K_p\,\mathrm{IV}$, нетрудно найти ΔZ^0_{IV} для реакции (IV)

$$\Delta Z^0_{\mathrm{IV}} = -RT \ln K_p\,\mathrm{IV} = 39054 - 7,6789 \cdot 4,575T = 39054 - 35,131T.$$

В табл. 2 приведены величины $\lg K_p\,\mathrm{IV}$ и ΔZ^0_{IV} для нескольких температур в той области, где изучались равновесия.

Таблица 2

T °C	$\lg K_p\mathrm{IV}$	ΔZ^0_{IV} (кал)	ΔZ^0_{V} (кал)	ΔZ^0_{VI} (кал)
800	—0,2767	1359	—45 130	181 880
850	+0,0747	—400	—44 465	177 460
900	+0,4015	—2155	—43 800	173 040
950	+0,6960	—3911	—43 130	168 610
990	+0,9200	—5316	—42 950	166 480

Комбинируя равновесие (IV) с равновесием водяного пара

$$H_2\,(\text{газ}) + \frac{1}{2}O_2\,(\text{газ}) \rightleftarrows H_2O\,(\text{газ}), \quad (V)$$

получаем равновесие диссоциации вольфрамата никеля

$$NiWO_4 \rightleftarrows \frac{1}{4}Ni_4W + \frac{3}{4}W + 2O_2 \quad (IV)$$

Для изобарного потенциала реакции образования водяного пара (V) воспользуемся уравнением Чипмена [12]:

$$\Delta Z^0_V = -59251 + 2{,}006T\lg T - 0{,}0_475T^2 + \frac{408000}{T} + 6{,}808T.$$

Сочетая ΔZ^0_{IV} и ΔZ^0_V, находим ΔZ^0_{VI}. Уравнение для зависимости ΔZ^0_{VI} от T имеет вид:

$$\Delta Z^0_{VI\,(\text{кал})} = \Delta Z^0_{IV} - 4\Delta Z^0_V =$$

$$= 276\,060 - 8{,}024T\lg T + 0{,}0_33T^2 - \frac{1\,632\,000}{T} - 62{,}363T.$$

Величины ΔZ^0_V и ΔZ^0_{VI} также приведены в табл. 2 (столбцы 4 и 5).

Расчета ΔZ^0_{VII} для реакции

$$Ni + W + 2O_2 = NiWO_4 \quad (VII)$$

сделать пока нельзя из-за отсутствия термодинамических данных о Ni_4W.

ВЫВОДЫ

1. Измерены константы равновесия восстановления $NiWO_4$ водородом при четырех температурах в интервале 806—990°C.
2. Восстановление $NiWO_4$ водородом идет в три стадии. Конечными продуктами восстановления являются Ni_4W и W.
3. Зависимость $\lg K_p$ IV от $1/T$ для реакции

$$NiWO_4 + 4H_2 = \frac{1}{4}Ni_4W + \frac{3}{4}W + 4H_2O$$

имеет вид

$$\lg K_p IV = \lg\frac{P^4_{H_2O}}{P^4_{H_2}} = -\frac{8536{,}48}{T} + 7{,}6789.$$

4. Для реакции

$$NiWO_4 = \frac{1}{4}Ni_4W + \frac{3}{4}W + 2O_2$$

получено уравнение

$$\Delta Z^0_{VI\,(\text{кал})} = 276\,060 - 8{,}024T\lg T + 0{,}0_33T^2 - \frac{1\,632\,000}{T} - 62{,}363T.$$

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 25.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов и Ю. П. Симанов. Вестн. Моск. ун-та, № 6, 103, 1949.
2. Я. И. Герасимов и Т. Н. Резухина, Вестн. Моск. ун-та, № 9, 77, 1949.
3. Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов, В. А. Морозова, Журн. физ. химии, 25, 93, 1951.
4. Т. Н. Резухина, Ю. П. Симанов и Я. И. Герасимов, Журн. физ. химии, 25, 305, 1951.
5. Ю. П. Симанов, Т. Н. Резухина, В. А. Морозов и Я. И. Герасимов. Журн. физ. химии, 25, 357, 1951.

6. И. М. Кольтгоф и Сэндалл, Количественный анализ.
7. М. Хансен, Структура бинарных сплавов, т. II, М., 1941.
8. J. Rabes, R. Schenck, Zs. anorg. Chem., 259, 201, 1949.
9. Ф. К. Гарьянов и В. И. Третьяков, Журн. техн. физики, 8, 1326, 1938.
10. F. H. Ellinger a. W. P. Sykes, Trans. Amer. Soc. Metals, 28, 619, 1940.
11. E. Epremian a. D. Harker, Journ. of Metals., № 4, 266, 1949.
12. J. Chipman, Trans. Amer. Soc. Metals, 22, 385, 1934.

THE THERMODYNAMICS OF RARE METALS

V. THE EQUILIBRIUM OF NICKEL TUNGSTATES WITH HYDROGEN

***T. N. Rezukhina*, *G. M. Dugacheva* and *Yu. P. Simanov* (*Moscow*)**

Summary

The egulibrium constants in the reduction of $NiWO_4$ by hydrogen have been measured for four temperatures in the range 806—990°C. The reduction process proceeds in 3 stages. The final reduction products are Ni_4W and W. The dependence of $\lg K_{p\,IV}$ on $1/T$ for the reaction $NiWo_4+4H_2={}^1/_4Ni_4W+{}^3/_4W+4H_20$ has the form: $\lg K_{IV} = \frac{-8536\cdot48}{T} + 7.67894$. For the dependence of ΔZ°_{VI} on T for the reaction $NiWo_4={}^1/_4NiW+{}^3/_4W+20_2$ the equation $\Delta Z_{VI}\,(cal) = 276060-8.024\ T\lg T + 0.0_3T^2 - \frac{163000}{T} - 62.363\,T$ has been derived.

О ХИМИЧЕСКОМ СТРОЕНИИ ПОВЕРХНОСТИ КВАРЦА И СИЛИКАГЕЛЯ И ЕЕ ГИДРАТАЦИИ

С. П. Жданов и А. В. Киселев

Образование силикагеля начинается с полимеризации мономера ортокремневой кислоты $Si(OH)_4$. Полимеризация кремневой кислоты сопровождается не только ростом размеров частиц, но и обеднением их состава относительно групп OH [1]. Ряд данных указывает на значительную роль поверхностных гидроксилов в адсорбции и различного рода поверхностных, химических реакциях [1—8]. Термическая дегидратация приводит к потере поверхностью силикагеля электронно-акцепторных свойств [9], что проявляется, в частности, в резком снижении величины адсорбции воды [5,4]. Это связано с изменениями строения поверхности и в первую очередь с числом гидроксилов, остающихся на единице поверхности в различных условиях термической обработки. Однако такие важные вопросы, как степень покрытия поверхности гидроксилами в разных условиях, величина площади, приходящейся на группу OH, ω_{OH}, механизм термической дегидратации, возможность образования на поверхности силикагеля других активных групп, еще недостаточно выяснены.

Силикагель является аморфным телом, тетраэдры SiO_4 не имеют определенного пространственного порядка, расстояния между атомами кремния в нем не постоянны. Однако они не могут значительно отличаться от расстояний в кристаллических модификациях кремнезема. Поэтому приблизительно оценить минимальную величину ω_{OH} для силикагеля можно из данных, относящихся к структуре одной из кристаллических модификаций кремнезема, например α-кварца. В настоящей работе рассматривается строение поверхности раскола кварца и поверхности силикагеля в разных ее состояниях, а также влияние дегидратации и гидратации силикагеля на его адсорбционные свойства.

СТРОЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

Возможные состояния атомов кремния на поверхностях раскола кварца. Состояние тетраэдров SiO_4 на поверхности, образованной раскалыванием кварца, отлично от их состояния в толще кристалла. Эти различия обусловлены невозможностью нормальной компенсации валентных связей у атомов на поверхности, что приводит к образованию кремнекислородных групп, у которых координация атомов Si, направление связей и распределение зарядов могут отличаться от таковых в тетраэдрах SiO_4 внутри кристалла. Рассмотрим возможные состояния атомов Si на поверхности раскола кварца.

а) Раскалывание по плоскости спайности. α-кварц обладает спайностью, проходящей по плоскости ромбоэдра $10\bar{1}1$ [10, 11]. При его раскалывании распространение трещин должно происходить преимущественно в направлении этих плоскостей. На рис. 1 изображена модель строения α-кварца [12]. Плоскость $10\bar{1}1$ не показана на этом рисунке, но не трудно убедиться в том, что при сечении кристалла этой плоскостью у всех атомов кремния, лежащих ниже и выше нее, должна разрываться только одна связь Si—O. В этом случае кремнекислородные группы, оказавшиеся на вновь образованных поверхностях, могут находиться в двух различных состояниях. Отнесем условно к состоянию (1) поверхностные кремнекислородные груп-

пы, в которых атомы кремния остаются в тетраэдрической координации, но каждый из таких поверхностных тетраэдров имеет по одному неразделенному атому кислорода:

$$\begin{array}{c} O^{1-} \\ | \\ —O—Si—O— \\ | \\ O \\ | \end{array} \qquad (I)$$

В состоянии (II) поверхностные атомы кремния связаны только с тремя разделенными кислородами и несут нескомпенсированный положительный заряд или свободную валентность у атома Si:

$$\begin{array}{c} —O—Si^{1+}—O— \\ | \\ O \\ | \end{array} \qquad (II)$$

Количество атомов Si, находящихся в состоянии (I) на одной из поверхностей, должно быть равно количеству атомов Si в состоянии (II) на другой*. Штобер [14], так же как и Вейль, рассматривает лишь эти два состояния. Возможны, однако, и другие состояния поверхностных атомов кремния в том случае, когда раскалывание происходит и по другим плоскостям вследствие несовершенной спайности кварца [10].

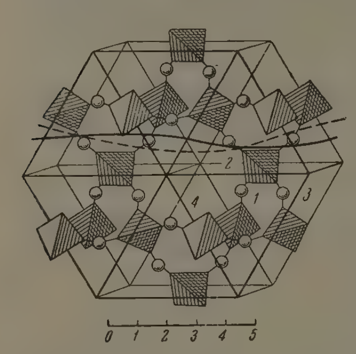


Рис. 1. Элементарная ячейка α-кварца, a=4,90 Å; c=5,39 Å. Тетраэдры — атомы Si, шарики — атомы O. Положение атомов Si: *1* — в плоскости рисунка; *2* — выше на 1/3c; *3* — выше на 2/3c и *4* — выше на c

б) Раскалывание по произвольным плоскостям. Рассмотрим, например, в каких состояниях оказываются атомы кремния на поверхности при раскалывании α-кварца по граням кристалла. На рис. 1 сплошной и пунктирной линиями показаны два варианта разрыва связей Si—O при раскалывании в направлении плоскости, параллельной одной из граней кристалла $1\bar{1}00$. При раскалывании по плоскостям, отвечающим другим граням, результаты будут аналогичными. Если трещина распространяется по направлению, показанному пунктирной линией, то вместе с состояниями (I) и (II), образующимися на одной из возникающих поверхностей, на другой поверхности должны появиться атомы Si в ином состоянии (III), которое можно схематически представить так:

$$\begin{array}{c} O^{1-} \\ / \\ {}^{1+}Si \\ / \quad \backslash \\ O \qquad O \\ / \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} O \\ \| \\ Si \\ / \quad \backslash \\ O \qquad O \\ / \qquad \quad \backslash \end{array} \qquad (III)$$

Образующиеся разноименные заряды или свободные валентности могут здесь компенсироваться при помощи двойной связи между кремнием и поверхностным атомом кислорода. При раскалывании по направлению, показанному на рис. 1 сплошной линией, возможны еще два других состояния**.

* Эти состояния соответствуют поверхностным единицам E и D, описанным Вейлем [13[.

** Следует ожидать, что поверхностные группы (IV) вследствие электростатического отталкивания отрицательных зарядов поверхностных ионов кислорода должны

$$\begin{array}{c} {}^{1-}O \quad O^{1-} \\ \diagdown \; \diagup \\ Si \\ \diagup \; \diagdown \\ O \quad\quad O \\ \diagup \quad\quad \diagdown \end{array} \qquad (IV)$$

$$\begin{array}{c} Si^{2+} \\ \diagup \; \diagdown \\ O \quad\quad O \\ \diagup \quad\quad \diagdown \end{array} \qquad (V)$$

В отличие от состояний (I) и (II), образующихся при разрыве только одной связи у двух соседних тетраэдров, состояния (III)(IV) и (V) образуются при участии трех соседних тетраэдров SiO_4.

Состояния (I) и (II), в которых кремнекислородные группы несут свободные заряды или валентности, не стабильны, и здесь имеется стремление к компенсации валентностей или избыточных зарядов. Когда состояния (I) к (II) возникают у соседних атомов кремния, компенсация, вероятно, осуществляется путем образования дополнительной связи этих тетраэдров через второй атом кислорода по схеме

$$\begin{array}{c} O^{1-} \quad\quad\quad\quad \\ | \quad\quad\quad\quad\;\; 1+ \\ -Si-O-Si- \\ | \quad\quad\quad\quad\; | \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} O \\ \diagdown \; \diagup \; \diagdown \; \diagup \\ Si \quad\quad Si \\ \diagup \; \diagdown \; \diagup \; \diagdown \\ O \end{array} \qquad (2)$$

Такие поверхностные кремнекислородные группы следует отнести к особому состоянию (VI):

$$\begin{array}{c} O \\ \diagdown \; \diagup \; \diagdown \; \diagup \\ Si \quad\quad Si \\ \diagup \; \diagdown \; \diagup \; \diagdown \\ O \end{array} \qquad (VI)$$

Сочленение соседних тетраэдров двумя общими кислородами (общими ребрами) противоречит одному из кристаллохимических принципов построения кристаллов силикатов, согласно которому соседние тетраэдры SiO_4 могут иметь лишь одну общую вершину [13]. Однако существование на поверхности кремнезема кремнекислородных тетраэдров, связанных общими ребрами, допущенное в работах [1, 5, 15], подтверждается работой [16], в которой получен и исследован кремнезем цепочечной структуры со звеньями (IV).

В том случае, когда состояния (I) и (II) образуются не у соседних тетраэдров, возможно более длительное их существование на поверхности в отсутствие внешних воздействий, например при раскалывании кварца в вакууме и без нагревания. Образующиеся на поверхностях раскола различные состояния кремнекислородных групп должны быть неодинаково устойчивыми. Вероятно, наиболее стабильны группы (VI) и (III) со скомпенсированными валентностями.

Гидратация поверхности кремнезема. Образование поверхностных групп Si—OH в присутствии воды стабилизирует неустой-

---

быть нестабильными. Эти группы, вероятно, переходят в более стабильное состояние (III) по схеме

$$\begin{array}{c} \quad\quad O^{1-} \\ \diagdown \; \diagup \\ Si \\ \diagup \; \diagdown \\ \quad\quad O^{1-} \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \diagdown \\ Si=O \\ \diagup \end{array} + [O^{2-}] \qquad (1)$$

Образование на поверхности групп $>Si^{2+}$, по-видимому, является наименее вероятным, так как оно связано с одновременным разрывом двух связей Si—O в одном и том же тетраэдре и требует большей затраты энергии.

чивые кремнекислородные группировки, возникающие на поверхности кремнезема при механическом диспергировании или при термической дегидратации. Химическое взаимодействие поверхности свежего раскола кварца и дегидратированной поверхности силикагеля с водой обнаруживается в виде необратимой адсорбции, тем большей, чем большее количество воды было выделено с поверхности силикагеля при его прокаливании до начала спекания [5, 2]. При этом взаимодействие поверхностных кремнекислородных групп с водой не может быть просто описано одним стехиометрическим уравнением

$$2SiO_2 + H_2O \rightarrow 2Si\left(\frac{O}{2}\right)_3 OH, \qquad (3)$$

так как гидратация кремнекислородных групп, в которых атомы находятся в различных состояниях, должна происходить не одинаково как в отношении состава конечных продуктов, так и ее скорости.

Рассмотрим возможные схемы реакций гидратации различных кремнекислородных групп. Гидратация групп (I) и (II) идет по реакции

$$\left[Si\left(\frac{O}{2}\right)_3 O\right]^{1-} + \left[Si\left(\frac{O}{2}\right)_3\right]^{1+} + H_2O \rightarrow 2Si\left(\frac{O}{2}\right)_3 OH. \qquad (4)$$

Необратимая адсорбция воды на прокаленном силикагеле и пористых стеклах приводит к восстановлению утраченной в результате прокаливания адсорбционной способности по отношению к воде. Это послужило [5] основанием для заключения о том, что поверхностные кремнекислородные группы (VI) могут взаимодействовать с водой по схеме

$$\begin{array}{c} \diagdown\ \ O\ \ \diagup \\ Si\qquad Si \\ \diagup\ \ O\ \ \diagdown \end{array} + H_2O \rightarrow \begin{array}{c} \diagdown\ OH\quad HO\ \diagup \\ Si\qquad\qquad Si \\ \diagup\ \ \diagdown\ \ O\ \ \diagup\ \ \diagdown \end{array}. \qquad (5)$$

Гидратация группы (III) должна происходить легче, чем группы (VI) путем присоединения воды по двойной связи

$$\gt Si = O + H_2O \rightarrow Si\left(\frac{O}{2}\right)_2 (OH)_2. \qquad (6)$$

Несколько более сложно, вероятно, с выделением ионов H^+ и O^{2-}, гидратируются кремнекислородные группы (IV) и (V), но в конечном счете их гидратация приводит к образованию такого же гидрата:

$$\left[Si\left(\frac{O}{2}\right)_2 (O^{1-})_2\right]^{2-} + \left[Si\left(\frac{O}{2}\right)_2\right]^{2+} + 2H_2O \rightarrow 2Si\left(\frac{O}{2}\right)_2 (OH)_2. \qquad (7)$$

При гидратации поверхности SiO_2 возможно, следовательно, появление как групп

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH,$$

так и групп

$$\gt Si \lt \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}.$$

Термическая дегидратация гидратирован-ной поверхности кварца и силикагеля. При де-гидратации поверхности SiO_2, несущей группы

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH \quad \text{и} \quad >Si<^{OH}_{OH},$$

на ней должны образовываться кремнекислородные группы, по крайней мере, двух видов. Выделение воды при прокаливании гидратированной поверхности может быть представлено следующими схемами:

$$-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{|}{Si}}- \rightarrow >Si<^{O}_{O}>Si< + H_2O \quad [1]; \tag{8}$$

$$>Si<^{OH}_{OH} \rightarrow >Si=O + H_2O \quad [4]. \tag{9}$$

При более высоких температурах выделение воды возможно и не только за счет соседних гидроксилов, но и за счет гидроксильных групп, находящихся на поверхности различных частиц [1]. Этот процесс приводит к спеканию и сокращению поверхности.

«Структурная вода», образующаяся за счет гидроксилов кремнекислоты, выделяется из силикагеля и с гидратированной поверхности кварца вплоть до температур 1100—1200°С. В начальной стадии дегидратации выделяется остаточная адсорбционная вода. Она может быть удалена с поверхности при длительной откачке силикагеля в вакууме. Этот процесс ускоряется при нагревании в вакууме до 100—200°С. Удаление остатков адсорбированной воды происходит, по-видимому, одновременно с началом выделения структурной воды, благодаря чему обычно затруднительно резко разграничить эти два процесса*.

Оценка максимального количества гидроксилов на поверхности α-кварца и силикагеля. Из приведенного выше следует, что количество групп OH на поверхности α-кварца не может быть точно оценено по количеству атомов кремния, поскольку гидратация во многих случаях приводит к образованию не только групп $-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-OH$, но и групп $>Si<^{OH}_{OH}$. Максимальное количество гидроксилов на единице поверхности кварца α_{mOH} будет соответствовать количеству связей Si—O, разорванных при образовании единицы поверхности. Эта величина α_{mOH} может быть оценена следующим образом. Для плоскости 0001, лежащей в плоскости рис. 1, площадь, приходящаяся на каждую разорванную

---

* Вейль [13] считает, что при термической дегидратации силикагеля вместе с водой выделяются протоны и ионы $(H_3O)^+$, а поверхностные кремнекислородные группы получают отрицательный заряд. В последнем случае следует ожидать повышенной активности поверхности прокаленного силикагеля, особенно в отношении адсорбции полярных молекул. Однако экспериментальные данные [5, 7, 8, 15], так же как и вновь полученные в работе [2] и в настоящем исследовании, не подтверждают этого. Эти факты говорят в пользу схемы дегидратации (8), которая находится в соответствии с результатами работы [16].

связь $Si - O$, составляет 10,4 $Å^2$; для призматических граней кристалла эта величина равна 13,2 $Å^2$. Для ромбоэдрических плоскостей $10\bar{1}1$ площадь, приходящаяся на каждую связь $Si - O$, равна 16,8 $Å^2$. Пока не представляется возможным оценить долю участия различных плоскостей в образовании поверхности частичек дробленого кварца, поэтому средняя величина площади, приходящаяся на группу OH (ω_{OH}), может быть рассчитана лишь при некоторых допущениях, например при том допущении, что доли различных плоскостей в общей поверхности частичек кварца относятся так же, как доли этих поверхностей в элементарной ячейке кристалла, расколотой по ромбоэдру. Общая поверхность всех граней элементарной ячейки α-кварца, включая две плоскости ромбоэдра $10\bar{1}1$, равна 214,8 $Å^2$. На этой поверхности при максимальной гидратации может находиться 16 групп OH, поэтому средняя $\omega_{OH} = 215,/16 = 13,4$ $Å^2$ или округленно 13 $Å^2$. Отсюда $\alpha_{mOH} = 1,\omega_{OH} = 12,8$ *μмоль/м²*.

Величина α_{mOH} может быть также оценена из данных по термической дегидратации поверхности кварца. При этом мы считаем, что адсорбированная на поверхности вода полностью выделяется при нагревании до 200° C, а выше этой температуры выделяющаяся при прокаливании вода образуется за счет структурных групп OH. По данным Штобера [14], в интервале температур 200—800° выделяется воды 5 *μмоль/м²*, что соответствует 10 *μмоль/м²* групп OH. Кроме этого, при высоких температурах (500—1200°) выделяется 0,6 *μмоль/м²* водорода, что отвечает 1,2 *μмоль/м²* групп OH. Отсюда $\alpha_{mOH} = 11,2$ *μмоль/м²*.

Эта величина близка к значению 12,8 *μмоль/м²*, полученному выше только из кристаллохимических данных *.

Максимальное число групп OH на поверхности силикагеля может быть оценено несколькими различными путями. Одним из возможных путей является пересчет значений α_{mOH}, полученных для α-кварца, с учетом различий в плотностях α-кварца и аморфного кремнезема. Для приближенной оценки можно принять, что средние площади, приходящиеся на тетраэдр (на атом Si), в различных модификациях кремнезема обратно пропорциональны плотности скелета δ в степени $^2/_3$. Принимая δ силикагеля равной 2,2 *г/см³* и допуская, что отношение средних площадей на атом Si равно отношению средних площадей на гидроксил, находим $\omega_{OH} = (2{,}65/2{,}2)^{2/3} \cdot 13{,}0 \approx 14{,}5$ Å, откуда $\alpha_{mOH} \approx 11{,}5$ *μмоль/м²*.

Другим возможным способом расчета является оценка α_{mOH} и ω_{OH} из количества структурной воды, выделяемой при термической дегидратации силикагеля с известной поверхностью. Впервые стехиометрическое соответствие удвоенного количества структурной воды, выражающего количество групп $Si - OH$, и величины поверхности силикагеля было установлено в работе [1]. В предыдущей работе [2] была оценена величина ω_{OH} для крупнопористых силикагелей в 14,5 $Å^2$ и α_{mOH} в 11,5 *μмоль/м²*. Айлер [17] пришел к выводу, что на 1 $m\mu^2$ поверхности SiO_2 должны располагаться 7,85—8 групп OH. Отсюда $\alpha_{mOH} = 13,1$ *μмоль/м²* и $\omega_{OH} = 12,7$ $Å^2$. В случае примененного в настоящей работе силикагеля с известной поверхностью приведенный ниже расчет величины α_{mOH} из кривой обезвоживания дает 12,1 *μмоль/м²* ($\omega_{OH} =$

---

* Штобер [14] вычислил $\alpha_{m\,OH}$ для α-кварца при допущении, что раскалывание происходит только по плоскости $10\bar{1}1$. Для этой плоскости $\omega_{OH} = 16,6$ $Å^2$, откуда $\alpha_{m\,OH} = 9,9$ *μ моль/м²*. Эту величину Штобер далее делит на коэффициент 1,2, связанный с неоднородностью поверхности кристалла, и получает $\alpha_{m\,OH} = 8,2$ *μмоль/м²*. По данным термической дегидратации Штобер [14] получил для $\alpha_{m\,OH}$ величину 6,2 *μмоль/м²*, которая представляется нам весьма заниженной, так же как и значение $\alpha_{m\,OH}$, рассчитанное им из кристаллохимических соображений (см. [2]).

=13,7 Å²). Все эти величины находятся в достаточно хорошем соответ-твии с величиной $\alpha_{m\mathrm{OH}} \approx 11,5$ *µмоль/м²*, рассчитанной только из кри-таллохимических представлений. Сопоставление значений $\alpha_{m\mathrm{OH}}$ и ω_{OH} ля силикагеля, полученных разными путями, показывает, что эти зна-ения в разных случаях изменяются в довольно узких пределах.

Таким образом можно принять, что для силикагеля, построенного из остаточно крупных частиц [18, 4], наиболее вероятное значение $\alpha_{m\mathrm{OH}}$ оставляет около 11,5—12,5 *µмоль/м²*, а наиболее вероятное значение $_{\mathrm{OH}}$ составляет около 13,5—14,5 Å².

ДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПРОКАЛЕННОГО СИЛИКАГЕЛЯ И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ В РЕЗУЛЬТАТЕ ГИДРАТАЦИИ

В этой работе мы исследовали влияние дегидратации силикагеля при го нагревании до 600 и 650°С на снижение адсорбции паров метанола воды, а также восстановление его адсорбционных свойств в результате оследующей гидратации. В таблице приведены структурные характерис-ики примененного силикагеля, вычисленные из изотерм адсорбции паров етанола (одна из этих изотерм изображена на рис. 2).

Структурные характеристики примененных образцов силикагеля

Температура прокаливания, °C	Общий объем пор v_s, $\frac{см^3}{г}$	Поверхность пор по БЭТ s, $\frac{м^2}{г}$	Поверхность адсорбционной пленки s', $\frac{м^2}{г}$	Диаметр пор (без поправки на толщину пленки) d, Å
200	0,81	380	385	70
400	0,85	400	380	70
600	0,83	380	400	60

ак видно из таблицы и кривой распределения, приведенной на рис. 2, от силикагель является крупнопористым, хотя и с довольно размытым аспределением объема пор по их размерам. Прокаливание его в вакууме о 600°С заметно не сказывается ни на величине поверхности s и поверх-ости пленки s' [19], ни на общем объеме пор. Таким образом, заметное пекание данного силикагеля начинается при температурах выше 600°С. лизость величин s и s' характерна для гелей с крупнопористой структу-ой, являющихся термически устойчивыми. Величину поверхности дан-ого образца силикагеля, прокаленного в интервале температур 200—00°С, можно принять приблизительно постоянной и равной 400 *м²/г**.

Из кривой дегидратации этого силикагеля следует, что в интервале емператур 200—650°С выделяется 1,85 *ммоль/г* структурной воды. тсюда количество структурных групп ОН, удаляющихся с 1 *м²* поверхно-ти при прокаливании в этом интервале температур, составляет 9,2 *µмоль/м²*. та величина примерно на 20% меньше $\alpha_{m\mathrm{OH}}$, рассчитанной выше, так что ри температурах выше 650°С около 20% гидроксильных групп еще стается на поверхности этого образца.

Изотерма адсорбции паров воды на столь сильно дегидратированной оверхности силикагеля (прокаленного в вакууме при 650°С) приведена а рис. 3. Обращает на себя внимание вогнутая форма изотермы первич-ой адсорбции паров воды; такая форма изотермы была отмечена в работе 5]. Далее изотерма характеризуется гистерезисом, распространяющим-я на весь интервал малых p/p_s вплоть до нулевого значения, причем этот

* Эта же величина s была принята и для образца, прокаленного при 650°С, котором изучалась адсорбция паров воды.

гистерезис значительно больше полученного в работе [2] для силикагелей, прогретых лишь до 400°. При $p/p_s = 0$ необратимо адсорбированным оказалось 1,95 *ммоль/г* воды. Эту необратимо хемосорбированную воду не

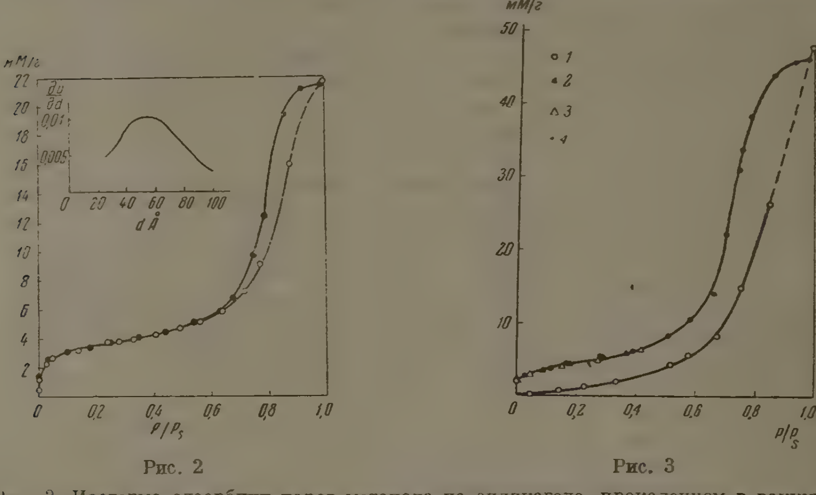


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Изотерма адсорбции паров метанола на силикагеле, прокаленном в вакууме при 200°. Здесь и далее черные точки — десорбция. Вверху — кривая распределения объема пор по эффективным их диаметрам, вычисленная по десорбционной ветви изотермы

Рис. 3. Адсорбционно-десорбционная изотерма для паров воды на силикагеле, прокаленном в вакууме при 650°. *1* — первая адсорбция; *2* — вторая десорбция; *3* — вторая адсорбция; *4* — первая десорбция

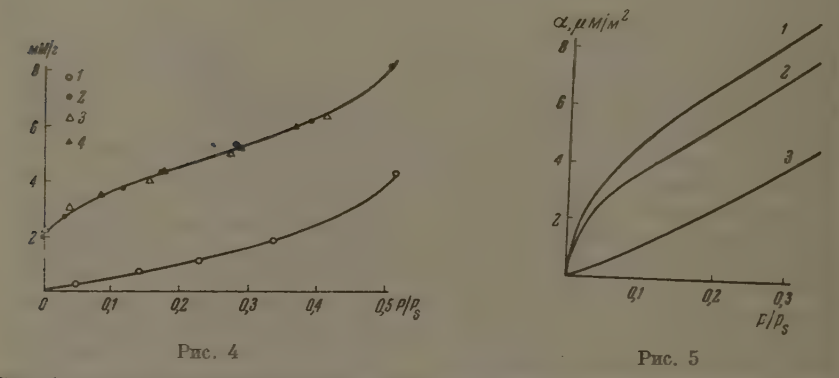


Рис. 4

Рис. 5

Рис. 4. Начальный участок адсорбционно-десорбционной изотермы адсорбции паров воды на силикагеле, прокаленном в вакууме при 650°. *1* — первая адсорбция; *2* — первая десорбция; *3* — вторая адсорбция; *4* — вторая десорбция

Рис. 5. Абсолютные изотермы первичной адсорбции паров воды на крупнопористых силикагелях, прокаленных в вакууме при: *1* — 200°; *2* — 400° и *3* — 650° С

удалось удалить откачкой образца при 20° в высоком вакууме в течение 8 час.

На рис. 4 начальные участки изотермы рис. 3 показаны в более крупном масштабе. Здесь особенно ясно видна малая первичная адсорбция воды на силикагеле, прокаленном при 650°, причем изотерма в начальной области

$/p_s$ вогнута, в отличие от изотермы адсорбции воды на силикагеле, не юдвергавшемся прокаливанию в вакууме при столь высоких температурах 2]. При повторной адсорбции начальный участок изотермы становится братимым и выпуклым, а величины адсорбции при малых p/p_s значиельно превосходят адсорбцию в первом адсорбционном опыте, когда вода дсорбировалась на дегидратированной поерхности прокаленного образца.

На рис. 5 сопоставлены абсолютные веичины адсорбции паров воды (в μмоль/м²) а этом силикагеле, прокаленном при 650°, абсолютной изотермой адсорбции паров оды на образцах силикагеля КСК-2 [2], рокаленных при 200 и 400°. Повышение емпературы прокаливания приводит к занительному снижению адсорбции воды единицей поверхности силикагеля. Это снижение аходится в связи с уменьшением на поверхюсти силикагеля числа групп OH, являюцихся теми активными местами поверхности, а которых в первую очередь адсорбируются олекулы воды, так как эти места способны роявить электронно-акцепторную функцию 9]. Таким образом, полученные в настоящей аботе данные находятся в согласии с развиыми нами ранее представлениями о значиельной роли поверхностных групп OH в дсорбции воды [1, 5, 15, 9, 4, 2]*.

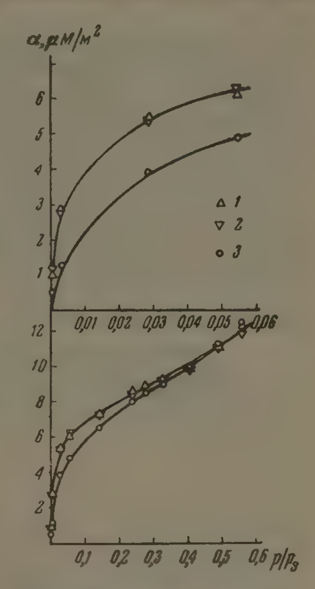


Рис. 6. Абсолютные изотермы первичной адсорбции паров метанола на образцах силикагеля, прокаленных в вакууме при *1* — 200°, *2* — 400° и *3* — 600° С

В случае адсорбции паров метанола деидратация поверхности не сказывается так езко, как для воды, но и в этом случае меньшение числа групп OH на поверхности риводит к существенному снижению абсоютной величины адсорбции, что хорошо ллюстрируется кривыми рис. 6. Аналогичое снижение абсолютных величин адсорбции метанола в результате дегидратации поверхности было отмечено I. Н. Соболевой [7] для силикагеля и Штобером [14] для кварца**.

Если построить обратимый начальный участок изотермы адсорбции аров воды на силикагеле, прокаленном при 650° по методу [5, 2], т. е. а вычетом хемосорбированного количества воды, то точки первой десорбции и повторной адсорбции и десорбции ложатся весьма близко к абсолютой обратимой изотерме адсорбции паров воды, полученной для ряда крупноористых силикагелей с гидратированной поверхностью в работе [2]. Гаким образом, свойства поверхности, измененные нагреванием до 50°, восстанавливаются в процессе полного адсорбционно-десорбцион-

---

* В. Н. Никитин, А. Н. Сидоров и В. А. Карякин [20] на основании исследования нфракрасных спектров пришли к заключению, что вода адсорбируется не на поверхостных группах OH, а на атомах O или Si. Однако адсорбция воды, как мы видели, меньшается весьма значительно (рис. 4 и 5) именно при уменьшении $\alpha_{m\,OH}$. Возможно, то наблюденная в работе [20] спектральная картина является отражением химичеких особенностей процесса адсорбции воды. В этом направлении нужны новые иследования, в которых спектральные и адсорбционные измерения должны быть проедены на одних и тех же объектах в идентичных условиях.

** Снижение адсорбции при прокаливании кремнеземов было наблюдено также ля паров аммиака [8, 14], метиламина [8] и бензола [7, 21]. Молекулы этих веществ, пособные образовывать водородные связи с поверхностными гидроксилами кремнеислоты или π-комплексы (бензол [9]), адсорбируются преимущественно на гидросилах с выделением большей энергии [21].

ного опыта. В результате химического взаимодействия с водой происходит и в этом случае возрождение поверхностных гидроксилов по схеме (8), а вместе с этим и адсорбционной способности по отношению к парам воды.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены возможные состояния атомов кремния на поверхности раскола α-кварца и схемы гидратации и дегидратации поверхности кварца и силикагеля. Определена средняя площадь, занимаемая группой OH на поверхности кварца и силикагеля при максимальной гидратации, и определено количество гидроксилов на единице этой поверхности. Эти величины согласуются с определенными по дегидратации поверхности силикагеля и необратимой адсорбции воды на ней.

2. Дегидратация при 650° в вакууме крупнопористого силикагеля значительно снижает абсолютную величину адсорбции паров воды и придает изотерме адсорбции вогнутую форму.

3. Даже в случае столь сильно дегидратированной поверхности хемосорбция воды возрождает адсорбционные свойства силикагеля.

Академия наук СССР
Институт химии силикатов
Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
4. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Киселев, Коллоидн. журн., 2, 17, 1936.
2. Л. Д. Белякова, О. М. Джигит и А. В. Киселев, Журн. физ. химии, 31, 1577, 1957.
3. А. В. Киселев, Сборник «Труды комиссии по аналитической химии», 6, (9), 46, Изд-во АН СССР, 1955.
4. А. В. Киселев, Сборник «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд-во МГУ, 1957, стр. 90 и 199.
5. С. П. Жданов, ДАН, 68, 99, 1949.
6. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Н. Микос-Авгуль и К. Д. Щербакова, ДАН, 70, 441, 1950.
7. А. В. Киселев, К. Г. Красильников и Л. Н. Соболева, ДАН, 94, 85, 1954.
8. L. Miller, Kolloid. Zs., 131, 154, 1953; 142, 117, 1955.
9. А. В. Киселев, ДАН, 106, 102, 1956.
10. А. Г. Бетехтин, Курс минералогии, т. 1, Госгеолтехиздат, 1956.
11. W. Engelhart, Nachr. d. Akad. d. Wiss. Göttingen, Math.-Phys., 43, 1944.
12. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, ГТТИ, 1950.
13. W. A. Weyl, Research., 3, 230, 1950.
14. W. Stöber, Kolloid. Zs., 145, 17, 1956.
15. С. П. Жданов, ДАН, 100, 1115, 1955.
16. A. Weis, A. Weis, Zs. anorg. allg. Chem., 276, 95, 1954.
17. R. K. Iler, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, N. Y., 1955.
18. А. В. Киселев, ДАН, 98, 427, 1954.
19. А. В. Киселев, Усп. химии, 14, 367, 1945.
20. В. А. Никитин, А. Н. Сидоров и В. А. Карякин, Журн. физ. химии, 30, 117, 1956.
21. А. А. Исирикян и А. В. Киселев, ДАН, 115, 244, 1957.

THE CHEMICAL STRUCTURE OF QUARTZ AND SILICA GEL SURFACES AND THEIR HYDRATION

S. P. Zhdanov and *A. V. Kiselev* (Moscow)

Summary

The possible states of the silica atoms on the cleavage surface of α-quartz and the iechanism of the hydration and dehydration of quartz and silica gel surfaces have been xamined. The mean area occupied by an OH group on the quartz and silica gel surface t maximum hydration has been determined, as well as the number of hydroxyl groups er unit area of that surface. The results agree with measurements on the dehydration f the silica gel surface and on the irreversible chemisorption of water upon it.

Dehydration at 650° in vacuum of silica gel with large pores considerably lowers ie absolute value for the absorption of water vapor, giving the absorption isotherm a conave form. Even in the case of such a strongly dehydrated surface the chemisorption f water leads to recovery of the adsorption properties.

РАЗДЕЛЕНИЕ СТАБИЛЬНЫХ ИЗОТОПОВ АЗОТА МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОБМЕНА. II

Г. М. Панченков, И. А. Семиохин и О. П. Калашников

Нами отмечалось ранее [1], что при разделении изотопов азота методом химического обмена по реакции:

$$N^{15}H_{3(г)} + N^{14}H_4NO_{3(р)} \rightleftarrows N^{14}H_{3(г)} + N^{15}H_4NO_{3(р)}, \quad (1)$$

большую роль, играет, наряду с природой насадки, внешняя поверхность ее, определяемая геометрическими размерами отдельных элементов насадки. Было показано, что разделение изотопов улучшается при понижении парциального давления аммиака в колонке. При этом указывалось также на то, что одновременно с понижением парциального давления аммиака за счет введения азота происходит увеличение линейной скорости потока аммиака в системе. Было высказано предположение о том, что увеличение скорости потока, по-видимому, тоже влияет на эффективность разделения изотопов.

Вопрос о влиянии скорости потока компонентов обменной реакции (1) на разделение изотопов азота, судя по литературным данным, исследован недостаточно полно. Описаны результаты лишь нескольких несистематических опытов Юри, Хаффмана, Тоде и Фокс [2], проведенных при различных скоростях подачи раствора, из которых нельзя сделать однозначных выводов о роли скорости потока при химическом разделении изотопов азота.

На разделение изотопов известное влияние должна оказывать температура, при которой протекает процесс разделения. Повышение ее, с одной стороны, ведет к уменьшению константы равновесия реакции (1) и с другой — к уменьшению растворимости аммиака в растворе нитрата аммония и константы равновесия реакции:

$$N^{15}H_{3(г)} + N^{14}H_{3(р)} \rightleftarrows N^{14}H_{3(г)} + N^{15}H_{3(р)}, \quad (2)$$

происходящей одновременно с первой реакцией. Если первый эффект будет иметь результатом уменьшение коэффициента однократного разделения, последние два, наоборот, — увеличение его. Благодаря этому можно ожидать наличия оптимальной температуры для рассматриваемого процесса. В литературе по этому вопросу известно мало данных. В работе [2] было показано, что коэффициент разделения, наблюдаемый при комнатной температуре, выше, чем при 60° С. Наканс [3] пришел к выводу, что оптимальной температурой является 10°C.

В задачу настоящей работы входило выяснение зависимости разделения изотопов азота от скорости потока реагентов и температуры в колонке.

Влияние скорости потока. Исследование выполнено в ранее описанной установке, в которой была изменена только длина колонки (до 220 *см*). Разделение изотопов азота осуществлено на насадке из пассивированной нихромовой проволоки, приготовленной в виде трехгранных призмочек в 3 *мм*. Скорость подачи раствора нитрата аммония изменялась от 2 до 8 *мл/мин*. Температура воды, подаваемой во внешний

кожух колонки, менялась от 20 до 80°С. Общее давление в системе (оно равнялось сумме давлений аммиака и водяных паров) составляло 1 *атм.* На рис. 1—3 изображены кинетические кривые разделения изотопов азота, полученные при трех скоростях подачи раствора соли: 2, 5 и 8 *мл/мин.* Каждая скорость исследована при 20, 40 и 80°. Анализ кинетических кривых показывает, что наибольшее обогащение при всех температурах (в условиях наших опытов) получалось при скорости подачи раствора 5 *мл/мин.* При этом время достижения стационарного состояния уменьшается по мере увеличения скорости подачи раствора (рис. 4). Провести опыты при большей скорости на использованной нами насадке не удалось, так как уже при

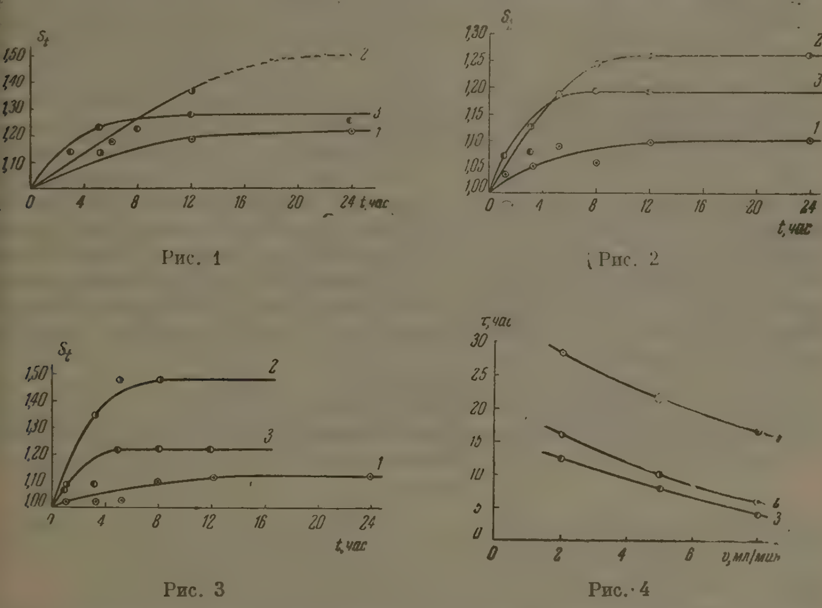


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 3 Рис. 4

Рис. 1. Зависимость общего коэффициента обогащения от времени при 20° С и различных скоростях подачи раствора: *1* — 2 *мл/мин*; *2* — 5 *мл/мин*; *3* — 8 *мл/мин.*

Рис. 2. Зависимость общего коэффициента обогащения от времени при 40° С и различных скоростях подачи раствора. Обозначения те же, что и на рис. 1

Рис. 3. Зависимость общего коэффициента обогащения от времени при 80° С и различных скоростях подачи раствора. Обозначения те же, что и на рис. 1

Рис. 4. Зависимость времени достижения стационарного состояния от скорости подачи раствора в колонку при различных температурах: *1* — 20°; *2* — 40°; *3* — 80° С. Точка, окруженная пунктиром, получена экстраполяцией

10 *мл/мин* колонка начинала «захлебываться». Это можно объяснить высокой скоростью потока образующегося аммиака (100 *л/час* или 11 *см/сек*), который оказывал большое сопротивление потоку раствора соли. При скоростях подачи раствора меньше 2 *мл/мин* было трудно регулировать постоянство ее во времени. Изотопный анализ образцов, отобранных в различное время из жидкой фазы, в этом случае был бы подвержен большим колебаниям за счет кратковременных флуктуаций [4], в частности за счет флуктуации скорости потока.

Влияние температуры. Изучение влияния температуры на разделение изотопов азота проведено в интервале температур 10—80°, при скорости подачи раствора в 2 *мл/мин* и в интервале 20—80°, при ско-

ростях в 5 и 8 *мл/мин*, соответственно. Нами было получено пять кинетических кривых (рис. 5) для скорости 2 *мл/мин* (по одной при 10, 20, 40, 60 и 80°) и по три кривые для скоростей 5 и 8 *мл/мин* (при 20, 40 и 80°, рис. 6, 7). Как видно из рисунков, наибольшее обогащение в наших опытах достигнуто при 20°. При повышении температуры до 40° обогащение уменьшается при всех исследованных нами скоростях подачи раствора, возрастая затем снова по мере дальнейшего роста температуры. В результате этого при скоростях подачи раствора 5 и 8 *мл/мин* и температуре 80° величина равновесных общих коэффициентов разделения становится почти равной соответствующим значениям для 20°. Наблюдавшуюся нами зависимость можно объяснить, по-видимому, компенсацией двух факторов, противоположно влияющих при повышении температуры на величину коэффициента разделения. Это, с одной стороны, уменьшение константы равновесия реакции изотопного обмена (1), приводящее к понижению коэффициента однократного разделения и, с другой стороны, уменьшение высоты теоретической тарелки вследствие увеличения скорости обмена. Из спектроскопических данных нами была вычислена константа равновесия реакции

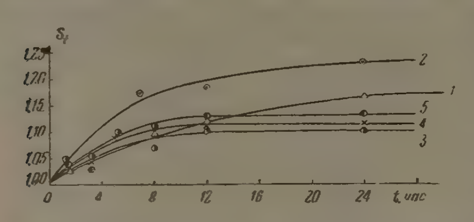


Рис. 5. Зависимость общего коэффициента обогащения от времени при $v = 2$ *мл/мин* и различных температурах: *1* — 10°; *2* — 20°; *3*—40°; 4—60° и *5* — 80°C

$$N^{15}H_{3(г)} + N^{14}H^{+}_{4(р)} \rightleftarrows N^{14}H_{3(г)} + N^{15}H^{+}_{4(р)}. \tag{3}$$

Для 10, 20, 40 и 60° были получены значения K, соответственно равные 1,0369; 1,035; 1,032 и 1,030. Полученная экстраполяцией для 80° величина

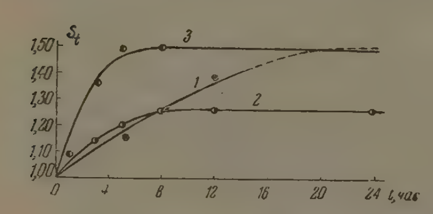


Рис. 6. Зависимость общего коэффициента обогащения от времени при $v = 5$ *мл/мин* и различных температурах: *1* — 20°; *2* — 40° и *3* — 80° C

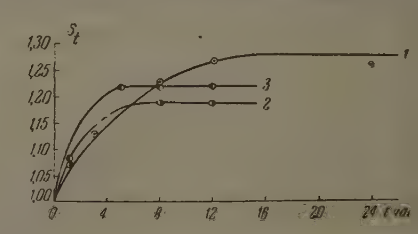


Рис. 7. Зависимость общего коэффициента обогащения от времени при $v = 8$ *мл/мин* и различных температурах: *1* — 20°; *2* — 40° и *3* — 80° C

K равнялась 1,028. С другой стороны, при повышении температуры уменьшаются также и константа K', обменной реакции (2), и растворимость аммиака в растворе солей. Согласно полуэмпирической формуле:

$$\alpha = K - (K - K')\,M, \tag{4}$$

предложенной Киршенбаумом с сотрудниками [5], это приводит к увеличению коэффициента однократного разделения. Здесь K и K' — константы равновесия обменных реакций (3) и (2), соответственно, а M — мольная доля растворенного аммиака в растворе, равная

$$M = \frac{[NH_3]_р}{[NH_3]_р + [NH_4^+]_р}. \tag{5}$$

Мы не ставили своей задачей определение мольной доли растворенного аммиака в растворе нитрата аммония в условиях работы нашей установки, но из литературных данных [6] известно, что в равновесных условиях она мало отличается от растворимости аммиака в воде. Вследствие этого даже на основании косвенных данных о резком понижении растворимости аммиака в водных растворах при повышении температуры, можно считать достаточно обоснованным предположение о некоторой компенсации α в формуле (4) за счет уменьшения M. Как видно из рис. 5, величина общего коэффициента обогащения при 10° на протяжении всей кинетической кривой (вплоть до равновесия, наступившего через 44 часа) меньше соответствующей величины при 20°. Этот факт может быть отчасти объяснен уменьшением растворимости нитрата аммония, которое при прочих равных условиях приводит к уменьшению коэффициента однократного разделения [2]. Вследствие уменьшения растворимости нитрата аммония мы вынуждены были при 10° применять 50%-ный его раствор, тогда как во всех других опытах был использован 60%-ный раствор NH_4NO_3. Зависимость времени достижения стационарного состояния от температуры представлена на рис. 8. Кривые показывают, что при всех исследованных нами скоростях и температурах величина этого времени уменьшается с ростом температуры.

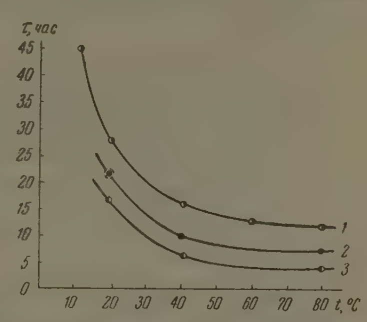


Рис. 8. Зависимость времени достижения стационарного состояния от температуры при различных скоростях подачи раствора в колонку: *1* — 2 *мл/мин*; *2* — 5 *мл/мин*; *3* — 8 *мл/мин*. Точка, окруженная пунктиром, получена экстраполяцией

ВЫВОДЫ

1. В колонке с насадкой в условиях противотока исследовано влияние скорости потока и температуры на разделение изотопов азота.

2. Показано, что время достижения стационарного состояния уменьшается с ростом скорости потока и температуры.

3. Обнаружено, что в условиях работы нашей установки существует оптимальная скорость потока (подачи раствора и, соответственно, возврата аммиака в колонку), при которой достигается наибольшее разделение изотопов азота.

4. Найдено, что общий коэффициент обогащения изотопов уменьшается при повышении температуры от 20 до 40 (при всех исследованных нами скоростях потока), увеличиваясь затем снова по мере дальнейшего роста температуры. Такая зависимость объяснена изменением коэффициента обогащения за счет одновременного изменения с температурой констант равновесия обменных реакций, протекающих в колонке, скорости обмена и мольной доли растворенного аммиака.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
6. VIII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Панченков, И. А. Семиохин, А. А. Рензаева, В. В. Молчанов и О. П. Калашников, Журн. физ. химии, 31, 1352, 1957.
2. H. C. Urey, J. R. Huffman, H. G. Thode a. M. Fox. Journ. Chem. Phys., 5, 856, 1937; H. G. Thode a. H. C. Urey, Journ. Chem. Phys., 7, 34, 1939.
3. R. Nakane, Repts. Sci. Res. Inst. (Japan), 28, 276, 1952; цит. по Chem. Abstr., 47, 11022 g, 1953.

4. E. W. Becker u. H. Baumgärtel, Zs. Naturforsch., 1, 514, 1946.
5. J. Kirshenbaum, J. S. Smith, T. Crowell, J. Graff a. R. Mc Kee, Journ. Chem. Phys., 15, 440, 1947.
6. Д. П. Коновалов, ЖРФХО, 26, 48, 1894; 31, 910, 985, 1900; F. M. Raoult, Ann. chim. phys., (5), 1, 262, 1874; цит. по справочнику J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic a. theoretical chemistry, т. III, стр. 198, 1947.

SEPARATION OF STABLE NITROGEN ISOTOPES BY CHEMICAL EXCHANGE

***G. M. Panchenkov*, *I. A. Semiokhin* and *O. P. Kalashnikov* (Moscow)**

This paper describes the results obtained in studying the influence of the rate of flow and the temperature on the separation of nitrogen isotopes effected in a counter flow column according to the reaction

$$N^{15}H_{3(г)} + N^{14}H_4NO_{3(р-р)} \rightleftarrows N^{14}H_{3(г)} + N^{15}H_4NO_{3(р-р)}$$

It has been found that the time in which a stationary state is reached diminishes as the flow elocity and temperature grow. Under the conditions of the experiments there was an optimal rate of flow, at which the concentration of N^{15} in the liquid phase was a maximum. When the temperature was raised from 20 to 40°C the separation of the isotopes was reduced (at all of the flow rates investigated), but it increased again with further rise of temperature. This is because the value of separation is compensated by a simultaneous variation of the exchange reaction equilibrium constants in the column, of the exchange velocity and of the mole ratio of dissolved ammonia.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАМЕЩЕНИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА В БЕНЗОЛЬНОМ ЯДРЕ АЛКИЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

СООТНОШЕНИЕ КОНСТАНТ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛОВ И УРАВНЕНИЯ СОСТАВА ПРОДУКТОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ В ПРИСУТСТВИИ ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА

В. Г. Плюснин, А. П. Лысенко и Е. П. Бабин

В статье [1] приводились уравнения состава продуктов последователь-х реакций, позволяющие установить соотношение между константами ›рости образования продуктов каждой ступени.

В настоящей статье сделана попытка применить эти уравнения для опре-ления соотношения между константами скорости образования изопро-лбензолов, образующихся в процессе алкилирования бензола пропиле-м в присутствии фтористого водорода, а также установить зависимость става продуктов алкилирования от молярного соотношения. С этой лью было проведено алкилирование бензола пропиленом при молярных отношениях пропилен—бензол (n) от 0,1 до 5.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При алкилировании был использован химически чистый бензол (d_4^{20} 0,877 $n^{20}{}_D$)012) и 97—98% пропилен, полученный дегидратацией изопропилового спирта над исью алюминия.

Алкилирование проводилось в периодически действующей установке, схема кото- приведена на рис. 1.

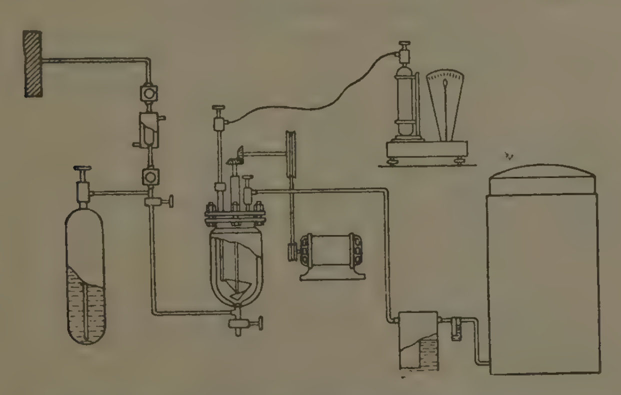


Рис. 1. Периодически действующая установка для алкилирования бензола олефинами в присутствии фтористого водорода

Процесс осуществлялся при постепенном поступлении пропилена в реактор с по-нной скоростью, около 100 г пропилена на 1 кг бензола в час. Указанная ско-ть, как показали предшествующие исследования, является оптимальной, обеспечи-щей наибольший выход алкилбензолов. Полимеризация пропилена при этой ско-ти сводится до минимума.

В каждом опыте в реактор заливалось по 1 кг сухого бензола и по 150 г 96—98% ристого водорода.

При больших молярных отношениях в качестве растворителя, образующегося при реакции тетраизопропилбензола, использовался *н*-гептан (весовое отношение бензол—гептан 1 : 1). Пропилен подавался через капиллярную трубку из баллона с весов при энергичном перемешивании реагирующей массы и охлаждении ее водопроводной водой.

Количество алкилбензолов различной степени замещения, содержащихся в катализатах, полученных при различных молярных соотношениях, устанавливалось на основании фракционной разгонки. При этом все катализаты, полученные при молярном соотношении $n<3$, несмотря на наличие в них кристаллических продуктов, подвергались разгонке в полном составе, и только от катализата, полученного при молярном соотношении $n = 5$, предварительно были отделены кристаллические продукты.

При фракционировании была использована колонка с погоноразделительной способностью 28 теоретических тарелок.

Следует подчеркнуть, что при фтористоводородном алкилировании бензола пропиленом, независимо от величины молярного соотношения, не получается пентаизопропилбензол. Не был получен этот алкилбензол и в специально поставленных опытах по алкилированию тетраизопропилбензола пропиленом. Таким образом, алкилирование бензола пропиленом возможно только в четыре ступени с образованием тетраизопропилбензола.

Выходы алкилбензолов с одинаковым числом алкильных групп определялись по кривым однократной ректификации с делением промежуточных фракций, выход которых составлял всего 1—2%, пополам между соседними по числу алкильных групп алкилбензолами.

Используя указанный метод установления выходов алкилбензолов по кривым разгонок, в табл. 1 приводится часть результатов по составу продуктов алкилирования бензола пропиленом при различных молярных соотношениях, вплоть до исчерпывающего алкилирования. В этой же таблице приводится также количество израсходованного пропилена в процентах от общей смеси, рассчитанное, исходя из молярного соотношения, и процент пропилена, рассчитанный, исходя из состава полученных продуктов. При расчете не учитывалось, что часть пропилена может полимеризоваться.

Таблица 1

Состав системы при алкилировании бензола пропиленом при различных молярных соотношениях олефин—бензол (n)

Состав системы в вес. %						Олефин	
n	p_0	p_1	p_2	p_3	p_4	израсходовано	получено по балансу
0,13	82,0	16,5	1,3	0,0	0,0	6,5	6,5
0,20	74,0	22,6	3,4	0,0	0,0	9,7	9,6
0,50	46,3	43,4	8,9	1,4	0,0	21,2	20,7
0,71	34,1	42,0	19,7	4,2	0,0	27,8	27,5
1.00	19,4	41,8	30,8	8,0	0,0	35,0	35,9
1,16	15,7	40,0	34,9	9,4	0,0	38,3	37,9
1,60	7,8	25,6	45,0	15,4	6,2	46,2	44,7
2,00	3,1	18,0	47,5	23,0	8,4	51,6	49,8
3,00	0,6	2,8	27,5	42,2	26,0	61,7	59,1
3,20	0,0	0,5	20,5	43,0	36,0	63,5	62,0
5,00	0,0	0,0	0,0	9,0	91,0	73,0	67,6

Примечание. Индекс при p указывает на число алкильных групп в бензольном ядре.

Сравнивая результаты по исходной смеси и полученные по расчетам исходя из результатов разгонки, видно, что расхождения между ними не велики. Однако при сравнении видно, что расхождение между результатами нарастает по мере увеличения молярного соотношения n. Это следовало ожидать, так как полимеризация пропилена, хотя и в небольшой степени при любом молярном соотношении имеет место. По мере увеличения моляр

ого соотношения процент полимеров в смеси повышается, в силу чего аланс по олефину, рассчитанный по результатам разгонки, все больше асходится с истинным соотношением между бензолом и олефином.

Надо полагать, что полимеризация олефина в процессе алкилирования, ак параллельно идущая реакция, не должна влиять на закономерность амещения водородов в бензольном ядре алкильными группами. Однако, тобы установить эту закономерность, необходимо знать количество олеина, пошедшее на образование только алкилбензолов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полимерные продукты концентрируются в остатке при ректификации родуктов алкилирования. Таким образом, количество их может быть устаовлено из уравнения баланса по олефину

$$y = \frac{M}{M_1} p_1 + \frac{2M}{M_2} p_2 + \frac{3M}{M_3} p_3 + \cdots + \frac{mM}{M_m} (p_m - \Delta y) + \Delta y, \qquad (1)$$

де y — количество олефина в вес. % в исходной смеси, исходя из молярого соотношения, Δy — количество полимеров в системе в вес. %, p_i — одержание соответствующего алкилбензола в смеси в вес. %, M_i — моекулярный вес соответствующего алкилбензола, M — молекулярный ес олефина.

По уравнению (1) было рассчитано количество полимеризовавшегося ропилена в опытах, приведенных в табл. 1. Результаты расчетов сведены табл. 2.

Таблица 2

Состав катализата за вычетом полимеров для системы бензол—пропилен

Молярное соотношение		Состав системы без полимеров					Полимеров
опытное n	исправлен. n_1	p_0	p_1	p_2	p_3	p_4	Δy
0,13	0,13	82,0	16,5	1,3	0,0	0,0	0,0
0,20	0,20	74,0	22,6	3,4	0,0	0,0	0,1
0,50	0,48	46,6	43,7	9,0	0,6	0,0	0,9
0,71	0,68	34,4	42,3	19,8	3,5	0,0	0,8
1,00	1,00	19,4	41,8	30,8	8,0	0,0	0,0
1,16	1,10	15,9	40,5	35,4	8,2	0,0	1,2
1,60	1,50	8,0	26,0	46,0	15,7	4,3	2,0
2,00	1,86	3,2	19,1	50,4	24,4	2,8	5,6
2,50	2,36	0,8	5,3	45,0	35,4	13,5	2,7
3,00	2,68	0,6	3,0	29,5	45,3	21,4	6,7
3,20	3,00	0,0	0,5	21,5	45,0	33,2	4,7
5,00	3,88	0,0	0,0	0,0	10,8	89,2	16,8

Сравнивая условия проведения опытов, приведенных в табл. 1 и 2, условиями, для которых выводились уравнения последовательной реакии замещения водородов в бензольном ядре алкильными группами [1], идно, что они тождественны. Следовательно, результаты этих таблиц огут быть использованы для определения соотношения между скоростыми постоянными или, что одно и то же, между константами скорости бразования алкилбензолов.

Учитывая, что в бензольном ядре возможно замещение изопропильными руппами только четырех водородных атомов, для случая алкилирования ензола пропиленом были использованы уравнения скорости последоваельной реакции в четыре ступени.

Принимаем в качестве единиц измерения концентраций молярные проенты, начальная концентрация алкилируемого компонента $c = 100$.

Тогда из первого уравнения системы уравнений (10), приведенных в [1], следует

$$kt = \ln \frac{100}{c_0}. \qquad (2)$$

Заменяя kt его значением из уравнения (2) и подставляя c_0 и c_i, пересчитанных по результатам табл. 2, последовательно в систему уравнений (10) в [1], находим методом подбора постоянные a_i.

Было установлено, что наиболее близко опытные и расчетные данные по алкилированию бензола пропиленом сходятся при соотношении констант скорости $k_1 : k_2 : k_3 : k_4$, как 1 : 0,8 : 0, 3 : 0,15. При этом соотношении скоростных постоянных уравнения состава представляются в виде

$$\begin{aligned}
c_0 &= 100e^{-kt};\\
c_1 &= 100\,(5e^{-0,8kt} - 5e^{-kt});\\
c_2 &= 100\,(2,286e^{-0,3kt} - 8,0e^{-0,8kt} + 5,715e^{-kt});\\
c_3 &= 100\,(2,896e^{-0,15kt} - 4,573e^{-0,3kt} + 3,692e^{-0,8kt} - 2,016e^{-kt});\\
c_4 &= 100\,(1 - 2,896e^{-0,15kt} + 2,287e^{-0,3kt} - 0,692e^{-0,8kt} + 0,302e^{-kt});\\
\sum_{c_0}^{c_4} c &= 100.
\end{aligned} \qquad (3)$$

Пересчет молярных процентов в весовые проводился по формуле

$$p_i = \frac{M_i c_i}{M_б + Mn_1}, \qquad (4)$$

где p_i — содержание любого компонента системы в вес. %, c_i — содержание любого компонента системы в мол. %, M_i — молекулярный вес любого компонента системы от c_0 до c_4; M — молекулярный вес олефина, $M_б$ — молекулярный вес бензола, n_1 — исправленное молярное соотношение олефин—бензол.

Из уравнений (3) видно, что состав системы зависит от kt, а, в свою очередь, kt есть функция молярного соотношения n_1, в котором участвовали реагирующие компоненты к моменту времени t. Зависимость kt от n_1 можно установить, исходя из следующего. Например, в случае алкилирования бензола пропиленом, задаваясь различными значениями c_0 в пределах до 100, можно по первому уравнению системы (3) установить значение kt.

Подставляя найденное значение kt в другие уравнения (3), определяем концентрацию алкилбензолов c_1, c_2, c_3 и c_4 в молярных процентах для данного значения kt. Имея состав системы, нетрудно установить расход пропилена в молях на 100 молей первоначально взятого бензола по уравнению

$$1c_1 + 2c_2 + 3c_3 + 4c_4 = N. \qquad (5)$$

Равенство

$$\frac{N}{100} = n_1 \qquad (6)$$

даст молярное соотношение n_1 олефин — бензол.

С учетом уравнений (3) и (5) зависимость молярного соотношения n_1 от kt представляется в следующем виде:

$$n_1 = 4 - 2,896e^{-0,15kt} - 3,692e^{-0,8kt} + 1,59e^{-kt}. \qquad (7)$$

Так как при алкилировании бензола пропиленом можно получить только тетраизопропилбензол, то, следовательно, n_1 не может быть больше четырех.

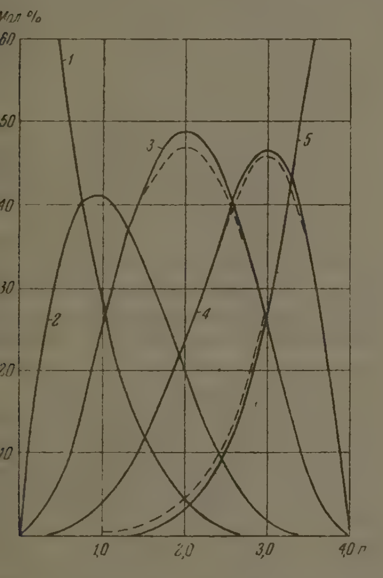
В табл. 3. приводятся величины n_1 в зависимости от значений kt, ассчитанные по уравнению (7).

Таблица 3

Зависимость n от kt

kt	0,5	0,8	1,0	2,0	3,0	4,0	6,0
n	0,49	0,72	0,88	1,56	1,98	2,33	2,82

С практической точки зрения чрезвычайно важно знать состав системы зависимости от молярного соотношения олефин—бензол. Такая зависиость может быть установлена при помощи уравнений (3) и (6).



ис. 2. Кривые зависимости молярно- состава продуктов алкилирования нзола пропиленом от молярного сошения реагирующих компонентов ассчитано по уравнениям (3) и (6)]: — бензол, 2—моноизопропилбензол, — диизопропилбензол, 4 — триизоопилбензол, 5—тетраизопропилбензол

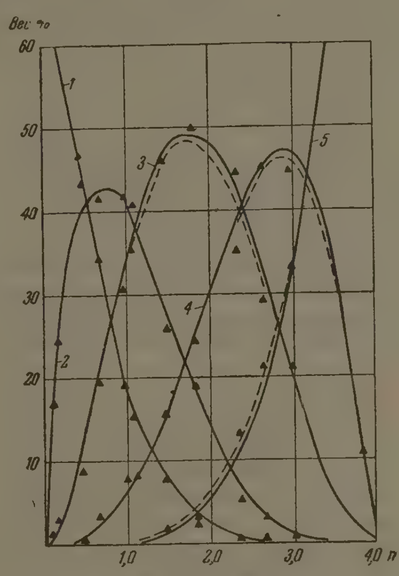


Рис. 3. Кривые зависимости весового состава продуктов алкилирования бензола пропиленом от молярного соотношения реагирующих компонентов: 1 — бензол, 2— моноизопропилбензол, 3 — диизопропилбензол, 4 — триизопропилбензол, 5 — тетраизопропилбензол, ▲ — экспериментальные данные

На рис. 2 и 3 представлены кривые зависимости состава системы в моярных и весовых процентах от молярного соотношения n_1. На рис. 3 анесены также опытные точки, полученные в процессе алкилирования нзола пропиленом (табл. 2). Как видно по расположению опытных точек коло кривых состава, сходимость опытных и расчетных данных хорошая.

По кривым рис. 2 видно, что для каждого алкилбензола, за исключением оследнего, имеется максимум его содержания в системе. Этот максимум оответствует молярному соотношению n_1, примерно равному числу алкильых групп в алкилбензоле.

Кривые зависимости состава системы от молярного соотношения, редставленные на рис. 3, получены, исходя из уравнения (3). В этих

уравнениях соотношение скоростных постоянных было установлено на основании опытных данных табл. 2. Результаты же этих таблиц были получены в условиях максимально возможного выхода алкилбензолов. Таким образом, кривые рис. 3 следует рассматривать как кривые теоретически возможных выходов изопропилбензолов в зависимости от молярного соотношения. Надо полагать, что такая зависимость выходов алкилбензолов от молярного соотношения будет иметь место во всех случаях и со всеми катализаторами, если дезалкилирующая способность их не будет заметным образом отличаться от дезалкилирующей способности фтористого водорода.

На рис. 3 видно, что получение только ди- и триизопропилбензола невозможно. Моноизопропилбензол в чистом виде может быть получен только при чрезмерно большом избытке бензола. Даже при десятикратном избытке бензола ($n = 0{,}1$) часть моноизопропилбензола переходит в диизопропилбензол. Состав системы при этом будет следующий: бензола — 85,87%, изопропилбензола — 13,48% и диизопропилбензола — 0,65%. Если катализатор не обладает заметной дезалкилирующей способностью, то в чистом виде может быть получен только тетраизопропилбензол, который накапливается в системе и, в конце концов, может быть получен в качестве единственного алкилбензола.

Сходимость опытных данных по составу продуктов алкилирования бензола пропиленом с расчетными, полученными, исходя из уравнений кинетики последовательной реакции, показывает, что реакция алкилирования бензола пропиленом бесспорно является последовательной реакцией первого порядка. Исходя из того, что вступление изопропильных групп в бензольное ядро принципиально ничем не отличается от любого другого замещения атомов водорода в бензольном ядре, следует полагать, что любое замещение в бензольном ядре элементами и группами является последовательной реакцией. Разница будет заключаться только в том, что в каждом отдельном случае будет свое соотношение между константами скорости замещения и в количестве ступеней последовательной реакции.

Из соотношения констант скорости образования изопропилбензолов следует также, что введение изопропильной группы в бензольное ядро понижает реакционную способность бензольного ядра к дальнейшему замещению водородов изопропильными группами. При этом реакционная способность понижается тем больше, чем больше число алкильных групп. Таким образом установившееся мнение, что алкильная группа в бензольном ядре повышает реакционную способность ядра к дальнейшему замещению, по-видимому, не является общим.

ВЫВОДЫ

1. Установлено соотношение констант скорости образования изопропилбензолов в процессе алкилирования бензола пропиленом.
2. Выведены уравнения состава продуктов алкилирования бензола пропиленом и установлена зависимость состава продуктов алкилирования от молярного соотношения пропилен—бензол.

Уральский филиал
Академии наук СССР
Свердловск

Поступила
9. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Плюснин и Н. М. Родигин, Журн. физ. химии, 31, 2066, 1957.

ORRELATIONS IN THE ALKYL SUBSTITUTION OF HYDROGEN ATOMS IN THE BENZENE NUCLEUS

THE RATIO OF THE RATE CONSTANTS OF FORMATION OF THE ISOPROPYLBENZENES D THE EQUATIONS FOR THE COMPOSITION OF THE PRODUCTS OE THE ALKYLATION OF BENZENE BY PROPYLENE IN THE PRESENCE OF HYDROGEN FLUORIDE

V. G. Plusnin, A. P. Lysenko, and *E. P. Babin (Sverdlovsk)*

Summary

The ratio has been established of the rate constants of formation of the isopro-lbenzenes in the process of alkylation of benzene by propylene.

An equation has been derived for the composition of the alkylation products and elation has been found between this composition and the molar ratio of propylene benzene.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА В ПРИСУТСТВИИ СЕРНИСТОГО ГАЗА КАК АГРЕССОРА

З. А. Иофа и Г. Г. Беспроскурнов

Коррозия железных и стальных изделий в присутствии сернистого газа является наиболее распространенным видом низкотемпературной атмосферной коррозии в городах, промышленных центрах и на железнодорожном транспорте. Однако механизм такой коррозии изучен недостаточно.

В ряде работ, посвященных изучению атмосферной коррозии [1—8], показано что для образования ржавчины необходима влажность не ниже определенного критического порога, равного примерно 60—70% относительной влажности [7—9], в других работах [10—12], а также в нашей работе [13] показано, что в совершенно чистом воздухе коррозия железа не развивается даже при 100% влажности воздуха. Следовательно, ни влага, ни кислород в отдельности или совместно не являются агрессорами атмосферной коррозии железа. Последними являются пары кислот, солей, пыль различных веществ и пр. Однако в большинстве работ по изучению атмосферной коррозии мало уделялось внимания изучению особенностей реакции агрессора с железом — основного компонента газовой фазы, наличие которого и вызывает коррозию железа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод исследования. Тонкие пластинки железа «Армко» (Fe = 99,9%, C = 0,04%, Mn = 0,02%, Si = 0,03%) подвешивались на стеклянных крючках в плотно закрывающихся двухлитровых мерных колбах над свежеприготовленными растворами сернистой кислоты или растворами $H_2SO_4 + Na_2SO_3$. Скорость коррозии определялась по прибыли в весе периодически взвешиваемых пластинок на аналитических весах. Опыты в бескислородной атмосфере (водородной или азотной) проводились в специальном сосуде, снабженном весами из кварцевой спирали. На дно сосуда (рис. 1) наливался раствор H_2SO_4 определенной концентрации, устанавливающий необходимую влажность газовой фазы. В воронку наливался водный раствор сульфита. На кварцевую спираль, которая заранее калибрировалась, подвешивалась железная пластинка. Через ходы *1* и *2* пропускался водород или очищенный азот до полного вытеснения кислорода из сосуда. После этого отмечалось начальное растяжение кварцевой спирали при помощи настольного микрокатетометра, приливался раствор сульфита из воронки, закрывались краны *1* и *2* и производились измерения растяжения спирали со временем. Вес пластинок (толщиной 0,05 *мм*) не превышал 0,1 *г*. Чувствительность кварцевых весов составляла $4 \cdot 10^{-6}$ *г* на 1 деление окулярмикрометра. Железные пластинки перед опытом полировались при помощи пасты ГОИ, очищались протиранием дихлорэтаном, спиртом и затем обезжиривались катодной поляризацией в растворе KOH, промывались водой, подсушивались фильтровальной бумагой и под вакуумом без подогревания. Опыты проводились при комнатной температуре (~20° C).

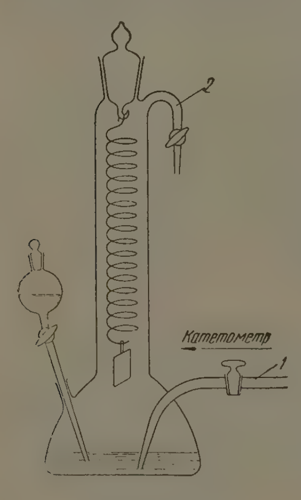


Рис. 1

Анализ продуктов коррозии производился химическим путем и при помощи радиоактивного изотопа серы S^{35}, которым метился сернистый газ. Измерение счета импульсов радиоактивного излучения пластинками, по мере образования ржавчины, производилось на β установке с торцовой счетной трубкой. Количество железа в ржавчине определялось по разности начального веса пластинок и веса их после полного удаления ржавчины ингибированной кислотой.

В случае очень тонких слоев ржавчины поправка на поглощение не производилась. В других случаях она производилась на основании предварительного определения поглощения пластинками алюминиевой фольги.

Коррозия железа в атмосфере влажного воздуха. На рис. 2 приведены кривые скорости коррозии по прибыли веса железных пластинок над растворами H_2SO_3. Наблюдение показало, что коррозия начинается в отдельных точках поверхности, затем эти точки сливаются в сплошную пленку ржавчины бархатисто черного цвета. Продукты коррозии гигроскопичны, поэтому поверхность корродирующей пластинки вскоре становится влажной. Начальный цвет через некоторое время переходит в темно-бурый, часто пятнами.

В начальный период, как видно из кривых рис. 2, скорость коррозии зависит от концентрации H_2SO_3 и сравнительно велика. Примерно через 25—30 час. коррозия замедляется и становится мало зависящей от концентрации SO_2 в газовой фазе, что связано с торможением реакции сплошным слоем ржавчины, образующейся к этому времени.

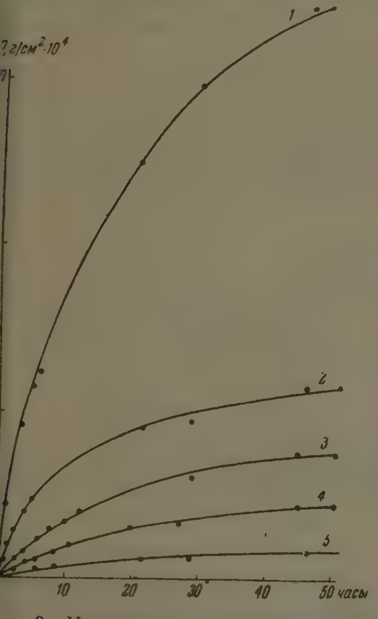


Рис. 2. Кривые скорости коррозии по прибыли веса корродирующих железных пластинок в двухлитровых колбах над растворами H_2SO_3: *1* — 0,0233*N*; *2* — 0,0058 *N*; *3* — 0,0033*N*; *4* — 0,0016*N*; *5* — 0,0004 *N*

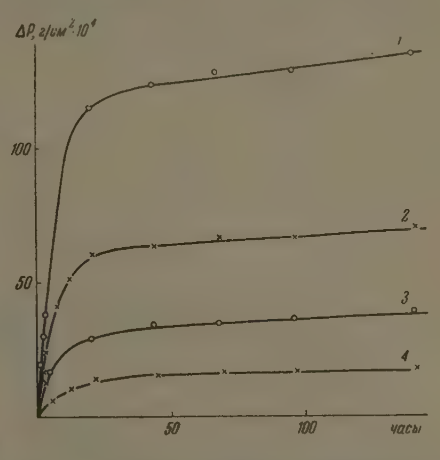


Рис. 3. Кривые скорости коррозии по прибыли веса железных пластинок над растворами 2 *N* H_2SO_4, содержащими Na_2SO_3: *1* — 0,038*N*; *2* — 0,019*N*; *3* — 0,0088*N*; *4* — 0,0044*N*

В табл. 1 приведены результаты опытов по определению скорости коррозии по прибыли веса в зависимости от парциального давления SO_2 в воздухе* за первые 5 час. и по количеству железа, перешедшего в ржавчину

Таблица 1

Конц. H_2SO_3N	$2,3\cdot10^{-2}$	$5,8\cdot10^{-3}$	$3,3\cdot10^{-3}$	$1,6\cdot10^{-3}$	$4\cdot10^{-4}$
Конц. SO_2, *г/л*	0,75	0,186	0,106	0,051	0,013
Парц. давл. SO_2, *мм*	2,1	0,46	0,29	0,12	0,0025
Начальная скорость за 5 час. *г/см² час*·10^4	12	5,0	2,4	0,8	0,3
Железа в ржавч. за 46 час, *г/см²*·10^4	42	20	17,7	13,4	8,3

* Парциальное давление SO_2 над растворами H_2SO_3 взято из таблиц Ландольта [4]. Парциальное давление над растворами H_2SO_3 ниже $3\cdot10^{-3}$ *N* получено приблизительной экстраполяцией.

за 46 час. Коррозия железа протекает с заметной скоростью и при значительно меньших концентрациях SO_2 в воздухе (менее 0,001 *мм* или $\sim 10^{-4}$ %).

На рис. 3 приведены кривые прибыли веса пластинок при коррозии их над растворами $2N$ H_2SO_4, содержащими сернистокислую соль в различных концентрациях. В данном случае более резко выявляется указанная выше форма кривой $\Delta p - t$. Между концентрацией Na_2SO_3 в растворе кислоты и прибылью в весе пластинок, например за 30 час., наблюдается приблизительная пропорциональность. Отсюда вытекает заключение, что с увеличением концентрации SO_2 в газовой фазе увеличивается толщина пленки ржавчины, образующейся за первый период, и возрастает

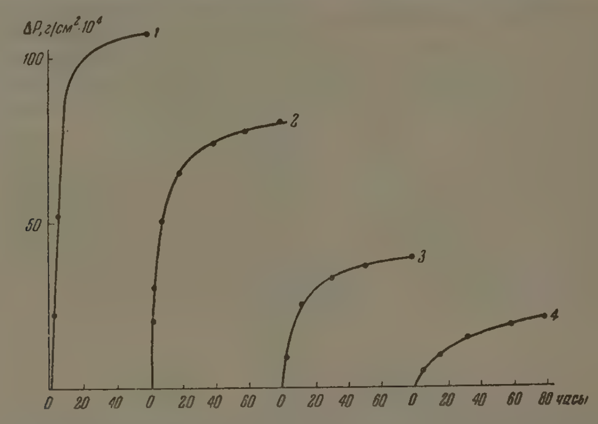


Рис. 4. Кривые прибыли веса со временем железных пластинок (№ 1, 2, 3 и 4), поочередно помещаемых в двухлитровую колбу над одним и тем же раствором ($2N$ $H_2SO_4 + 0{,}038N$ Na_2SO_3).

скорость ее наращивания. Для доказательства этих выводов приведем кривые рис. 4, которые иллюстрируют процесс коррозии свежих железных пластинок, поочередно помещаемых в одну и ту же колбу над раствором $2N$ $H_2SO_4 + 0{,}038$ N Na_2SO_3. Как видно из рисунка, каждая новая пластинка повторяет процесс образования пленки ржавчины, способной замедлять процесс коррозии. По мере уменьшения концентрации SO_2 снижается высота второго пологого отрезка $\Delta p - t$ кривой. Замедление коррозии к началу второго периода связано, таким образом, не с недостатком SO_2 в атмосфере, а с образованием слоя ржавчины, замедляющего коррозию. Интересно также отметить, что если в период, когда такой слой уже образовался, увеличить концентрацию SO_2, то скорость коррозии снова возрастает и устанавливается более толстая пленка ржавчины, отвечающая более высокой концентрации сернистого газа в воздухе.

С уменьшением влажности воздуха при одинаковой концентрации в нем сернистого газа уменьшается начальная скорость коррозии и одновременно уменьшается предельная толщина пленки ржавчины, отвечающей началу замедленной коррозии. Это видно из данных табл. 2.

На рис. 5 показана зависимость начальной скорости коррозии (за первые 5 час.) от относительной влажности воздуха при одинаковом содержании в нем SO_2. Порог критической влажности в данном случае лежит в пределах 65—70%, что находится в согласии с данными Вернона [8], Паттерсона [9] и др.*

* В случае агрессоров галоидоводородных кислот порог критической влажности лежит значительно ниже [13].

Таблица 2

Раствор 0,038 N Na_2SO_3

онц. H_2SO_4 N	2	3	4	6	7,5	9	10,6	12,4
пруг. паров воды при 20°, *мм*	23	22,2	21,7	19,6	17,8	15,7	13,4	10,9
влажности	96	93,5	91,6	83	75	66	56	42
чальн. скорость коррозии, *г/см²*·10^{-4}	8,5	5,0	3,8	1,3	0,6	0,1	—	—
Іредельная» прибыль веса за 24 часа, *г/см²*·10^{-4}	120	67	57	16	10	2,0	0,2	0

Примерный анализ ржавчины, образующейся на железных пластинках ад раствором 0,038 N Na_2SO_3 в 2 N H_2SO_4, проведенный с использованием етода радиоактивных индикаторов, показан в табл. 3.

Таблица 3

Продолжительность коррозии, часы	20	100
Количество в ржавчине H_2O, *г/см²*·10^4	53,3	64
Количество в ржавчине железа, *г/см²*·10^4	58,6	104
» » » серы, *г/см²*·10^4	3,4	3,6
Отношение эквив. S/Fe	0,103	0,053

Из таблицы видно, что количество серы, входящее в реакцию с железом ало́ по сравнению с общей прибылью веса или с количеством прореагировавшего железа и незначительно меняется с продолжительностью

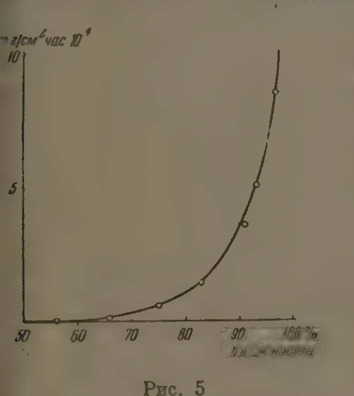


Рис. 5

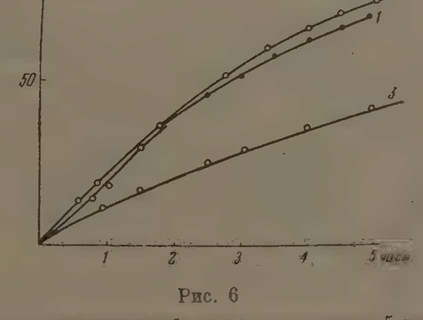


Рис. 6

ис. 5. Зависимость начальной скорости коррозии по прибыли веса за первые 5 час. относительной влажности воздуха при одинаковом содержании в нем сернистого газа

ис. 6. Кривые скорости коррозии железных пластинок по прибыли веса над раствором 038 N $Na_2SO_3 + 2N$ H_2SO_4: *1* — в водородной атмосфере, *2* — в азотной атмосфере, *3* — в воздухе

оррозии. Отношение эквивалентов серы к железу в ржавчине за ервые 20 час. коррозии составляет примерно 0,1 и падает до 0,05 за 00 час.

Был проверен интересный результат опытов Вернона [8], заключающийся в том, что железо, предварительно находившееся некоторое время в атмосфере, содержащей SO_2 при влажности ниже критического порога, корродирует в чистом влажном воздухе с такой же скоростью, с какой оно корродирует в воздухе с тем же постоянным содержанием SO_2 и H_2O. Проверка показала, что это заключение Вернона качественно правильно: такая пластинка действительно корродирует в воздухе, не содержащем SO_2, однако со скоростью, которая меньше, чем в воздухе с сернистым газом. Эти опыты показывают, что то небольшое количество сернистого газа, которое способно адсорбироваться на поверхности железа в «сухом» воздухе, может развивать коррозию железа, если оно переносится во влажный воздух, не содержащий сернистого газа.

Коррозия в бескислородной атмосфере. Выше отмечалось, что железо почти совсем не подвергается коррозии в чистом влажном воздухе. Оно, как показали опыты, не корродирует и в чистой водородной или азотной атмосфере. Однако в присутствии сернистого газа в бескислородной атмосфере при влажности, превышающей критический порог, железо корродирует с неменьшей скоростью, чем в воздухе.

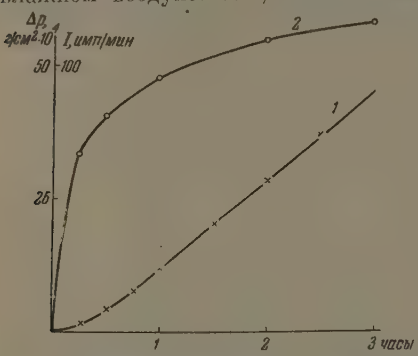


Рис. 7. Кривые прибыли *1* — веса и *2* — роста радиоактивности железной пластинки, корродирующей во влажной водородной атмосфере, содержащей сернистый газ

На рис. 6 показаны типичные кривые прибыли веса железных пластинок, корродирующих над раствором 0,038 N Na_2SO_3 + 2N H_2SO_4 за первые 5 час. в водородной атмосфере (кривая *1*), азотной атмосфере (кривая *2*) и в воздухе (кривая *3*). Из кривых этого рисунка видно, что в водородной и азотной атмосфере в присутствии сернистого газа и влаги в тех же концентрациях коррозия протекает практически с одинаковой скоростью. В присутствии же кислорода скорость коррозии несколько меньше, что связано, вероятно, с защитным действием получающейся ржавчины. В водородной атмосфере в опыте, результат которого показан на рис. 6, уже через 6 мин. можно было видеть черные точки коррозионных поражений. В воздухе такие точки были заметны лишь через 20 мин.

Из рис. 7, на котором приведены кривая роста радиоактивности и кривая прибыли веса со временем в водородной атмосфере видно, что скорость абсорбции сернистого газа в первые 15—20 мин. значительно больше, чем в последующее время, прибыль же веса, наоборот, сначала

Таблица 4

	Газовая атмосфера			
	водородная		азотная	воздушная
Конц. Na_2SO_3 в 2$N$$H_2SO_4$	0,009		0,009	0,018
Продолжительность, часы	2	5	5	5
Количество S, $г/см^2 \cdot 10^4$	2,1	3,1	2,6	3,7
Количество Fe, $г/см \cdot 10^4$	11,6	15,1	17,2	39,3
Отношение эквив. S/Fe	0,33	0,36	0,30	0,16

чала, затем она возрастает. Отсюда можно сделать вывод, что за первые 5 мин. в очень тонкой пленке влаги, которая образуется на поверхности железа, происходит преимущественно образование сернистой кислоты и только в последующее время она реагирует более интенсивно с железом с одновременным поглощением влаги.

В табл. 4 приведены результаты анализа ржавчины, проведенного при использовании метода радиоактивных индикаторов.

Из данных табл. 4 видно, что соотношение эквивалентов S/Fe в ржавчине, получающейся в водородной атмосфере, не зависит от продолжительности коррозии и близко к величине 0,33, в то время как в воздухе это соотношение падает со временем.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Низкотемпературная атмосферная коррозия протекает в пленке влаги на поверхности железа по реакциям, которые качественно аналогичны таковым в растворах электролитов. Это следует из того факта, что железо корродирует со сколь-либо заметной скоростью лишь в атмосфере с влажностью не ниже определенного критического порога с одновременным содержанием в ней агрессора.

Коррозия начинается на отдельных мелких точечных участках, на которых возможна капиллярная конденсация влаги (при относительной влажности ниже 100%) и абсорбция агрессора. В случае малой относительной влажности воздуха точечный характер коррозии может продолжаться длительное время.

Для выяснения механизма атмосферной коррозии в присутствии сернистого газа важно иметь сведения относительно реакций, приводящих к растворению или ржавлению железа, погруженного в электролит с SO_2. В литературе таких сведений очень мало. В. А. Карницкий и Н. А. Голубев [15], изучавшие влияние SO_2 и H_2S в H_2SO_4 и HCl на скорость растворения технического железа, считают, что ускоряющее действие SO_2 связано с образованием H_2S. В работе Макрайдеса и Хаккермана [16], изучавших действие производных тиомочевины на скорость растворения железа в растворах серной кислоты, ускоряющее действие тиомочевины объясняют образованием ионов HS^-, которые облегчают переход ионов железа в раствор через промежуточное образование FeS. В работе [17] стимулирующее действие HS^- объясняется ускорением анодной и катодной реакций благодаря устанавливающемуся отрицательному ψ_1-потенциалу. Опыты последнего времени по изучению совместного действия HS-ионов и ингибиторов показали более сложное действие этих анионов. В присутствии ряда ингибиторов исчезает стимулирующее действие ионов HS^- и последние усиливают действие этих ингибиторов, подобно тому, как это происходит в случае галоидных анионов [18].

Действие сернистого газа должно отличаться от действия сероводорода тем, что в первой стадии реакции сернистая кислота, получающаяся при растворении сернистого газа в воде, является сильным деполяризатором катодной реакции, при этом она раскисляется до сероводорода. Реакция деполяризации катодного процесса сернистым газом, растворяющимся в пленке влаги на поверхности железа и других металлов в условиях, имитирующих атмосферную коррозию, изучалась И. Л. Розенфельдом с сотрудниками [19].

Мы изучали реакции между железом и сернистым газом в растворах с различным значением pH. Это исследование показало, что в сильно подкисленных растворах сернистой кислоты железо обильно выделяет водород и продукты восстановления сернистой кислоты: сероводород и серу. Раствор из-за выделения серы принимает молочно-желтый цвет. Поверхность железа остается свободной от продуктов реакции. С уменьшением кислотности раствора уменьшается скорость выделения водорода и воз-

растает относительное количество образующегося сероводорода. При дальнейшем снижении кислотности сернистой кислоты (от 3 до 6 pH), а также в чистом водном растворе сернистой кислоты железо покрывается слоем сернистого железа бархатисто-черного цвета. Водород и сероводород при этом совсем не выделяются. В растворах с pH больше 7 преимущественно находятся ионы сернистой кислоты $SO^{2}_{3}{}^{-}$, которые не являются окислителем, и железо в таких растворах совсем не подвергается коррозии.

Результаты проведенных опытов позволяют сделать предварительные выводы о механизме коррозии железа в атмосфере, содержащей сернистый газ. В кислой среде сернистая кислота является окислителем (для реакции $H_2SO_3 \rightarrow S$ $E_0 = 0{,}45$ V [20]). Ионы же $SO^{2}_{3}{}^{-}$ при стационарном потенциале железа являются восстановителем ($E_0 = -0{,}59$ V). Сернистая кислота деполяризует катодный процесс, восстанавливаясь до сероводорода.

Восстановление сернистой кислоты на железе в слабо кислой среде протекает, по-видимому, через гидросернистую кислоту по следующим схематическим уравнениям:

$$6\,\{Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e\}, \tag{1}$$

$$2H_2SO_3 + H^+ + 2e \rightarrow HS_2O_4^- + 2H_2O; \tag{2}$$

$$HS_2O_4^- + 7H^+ + 10e \rightarrow 2S^2 + 4H_2O; \tag{3}$$

$$2\,\{Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS;$$

$$4\,\{Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2\} \tag{4}$$

Суммарная реакция в отсутствие кислорода:

$$SO_2 + 2H_2O + 3Fe \rightarrow FeS + 2Fe(OH)_2. \tag{5}$$

Справедливость этих уравнений подтверждается найденным на опыте соотношением эквивалентов серы к железу в ржавчине.

В присутствии кислорода происходит деполяризация катодного процесса и окисление двухвалентного железа:

$$^1/_2O_2 + 2e + H_2O \rightarrow 2OH^-; \tag{6}$$

$$2Fe^{2+} + {}^1/_2O_2 + H_2O \rightarrow 2Fe^{3+} + 2OH^-. \tag{7}$$

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow FeO(OH) + H_2O. \tag{8}$$

В результате количество гидроокиси и окиси железа возрастает и уменьшается соотношение эквивалентов серы к железу. Ионы HS^-, получающиеся в процессе восстановления сернистой кислоты, способны ускорять не только реакцию (1), что известно из ранее проведенных работ, но, по-видимому, и реакцию (7).

ВЫВОДЫ

1. Исследовалась коррозия железа в атмосфере, содержащей сернистый газ.

2. Показано, что начальная скорость коррозии возрастает с увеличением концентрации сернистого газа в воздухе. Уменьшение влажности снижает скорость коррозии и при относительной влажности ниже 65—70% коррозия практически прекращается.

3. Через 25—30 час. коррозии во влажном воздухе образуется слой ржавчины, замедляющий этот процесс: чем больше концентрация сернисто-

газа в атмосфере, тем толще слой ржавчины, образующийся за это ремя.

4. Коррозия, начавшаяся в атмосфере с сернистым газом, продолжается совершенно чистом влажном воздухе, но с меньшей скоростью.

5. Анализ ржавчины, проведенный при помощи радиоактивного изотопа ры, показал, что в бескислородной (водородной и азотной) атмосфере ношение эквивалентов серы к железу в ржавчине близко к 0,33 и почти изменяется со временем коррозии. В присутствии кислорода это соношение уменьшается со временем.

6. Сделан вывод о механизме атмосферной коррозии в присутствии сер-истого газа. Коррозия протекает по электрохимическому механизму под ленкой влаги на поверхности железа. Сернистая кислота, образующаяся ри растворении SO_2 в этой пленке, является окислителем, деполяризует атодную реакцию и восстанавливается до ионов сульфида, которые, лагодаря устанавливающемуся отрицательному ψ_1-потенциалу, стимулируют и анодную реакцию. В воздухе происходит деполяризация кислором катодного процесса и окисление двухвалентного железа в трехвалентое. Ионы сульфида, по-видимому, катализируют последнюю реакцию.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
11. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, 1945.
. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 1945.
. Ю. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, 1941.
. Н. Д. Томашев, Теория атмосферной коррозии металлов, Металлургиздат, 1951.
. Н. Д. Томашев, Теория коррозии металлов, Металлургиздат, 1952.
. В. А. Кистяковский, Труды I Конференции по коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 1935.
. А. В. Соловьев, Исследование некоторых факторов атмосферной коррозии металлов, Изд-во АН СССР, 1938.
. W. Vernon, Trans. Farad. Soc., 19, 886, 1924.
. W. Patterson, L. Hebbs, Trans. Farad. Soc., 27, 277, 1931; W. Patterson, J. Soc. Chem. Ind., 49, 203, 1930.
. О. Крепке, Э. Маас, В. Бек, Коррозия и защита металлов, ОНТИ, 1935.
. В. Скорчелетти и С. Тукачинский, Журн. прикл. химии, 26, 1953.
. А. Кочетков, Изв. АН СССР, № 6, 320, 1944.
. З. А. Иофа и Л. Д. Шибаева, Труды 5-го Всесоюзного совещания по коррозии и защите металлов, 1956, стр. 96.
. Landolt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen, 1 Erg. B., 764.
. В. А. Карницкий и Н. А. Голубев, Журн. прикл. химии, 8, 864, 1938.
. A. Makrides a. N. Hackerman, Ind. Eng. Chem., 47, 1773, 1955.
. В. А. Кузнецов и З. А. Иофа, Жур. физ. химии, 21, 201, 1947.
. З. А. Иофа, Труды конференции по ингибиторам коррозии металлов, 1956.
. И. Л. Розенфельд и Т. И. Павлуцкая, Исследования по коррозии металлов, Изд-во АН СССР, т. 4, 198, 1956.
Т. Лукошина, К. Жигалова и И. Розенфельд, Журн. Зав. лаб. 26, 1463, 1956.
. В. М. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИИЛ, М., 1954.

A STUDY OF THE MECHANISM OF THE ATMOSPHERIC CORROSION OF IRON IN THE PRESENCE OF SULFUR DIOXIDE AS AGGRESSIVE AGENT

Z. A. Iofa and *G. G. Besproskurnov* *(Moscow)*

Summary

The corrosion of iron has been investigated in an atmosphere containing sulfur dioxide. The initial corrosion rate (at constant humidity) was shown to be proportional to the sulfur dioxide concentration in the atmosphere. After 25—30 hours a layer of rust is formed that slows down the process. Corrosion once having started in an atmosphere with sulfur dioxide continues to progress in absolutely pure humid air.

Analysis of the rust carried out with the aid of labeled sulfur showed that in an oxygenless (hydrogen or nitrogen) atmosphere the ratio of the equivalents of sulfur and iron are close to 0.33. In the presence of oxygen the ratio diminishes as the corrosion progresses.

Equations have been presented for the electrochemical reactions proceeding under the film of water at the iron surface leading to corrosion in the presence of the aggressive agent sulfur dioxide.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА РЕАКЦИИ ГИДРАТАЦИИ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА И ДЕГИДРАТАЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА

Т. В. Антипина и О. В. Исаев

Целью настоящего исследования является изучение зависимости скоростей реакций гидратации диэтилового эфира и дегидратации этилового спирта от концентрации ОН-групп на поверхности алюмосиликатного катализатора и окиси алюминия.

Ранее, в работах [1,2] было показано, что обработка щелочью синтетического и промышленного алюмосиликатов приводит к резкому снижению степени превращения спирта в этилен, в то время как выход эфира слабо изменяется. Кинетика дегидратации этилового спирта на алюмосиликатных катализаторах (50% Al_2O_3; 50% SiO_2; 16% Al_2O_3; 84% SiO_2) в широком изменении объемных скоростей интервала температур изучалась К. В. Топчиевой и К. Юн-Пином [3, 6]. Ими была предложена схема, описывающая протекание данной реакции, согласно которой гидратация эфира, так же как и дегидратация спирта в одинаковых условиях, в равной мере должны приводить к стадии образования этилена. Изучая при 275 и 300°С на Al_2O_3 гидратацию эфира, К. В. Топчиева и К. Юн-Пин получили высокую степень превращения для этилена, и кинетическая кривая для спирта проходила через максимум.

При постановке данного исследования нам казалось интересным изучить кинетику гидратации эфира на четырех катализаторах с различным

Таблица 1

Исходный образец	Новое название	NNaOH	Количество NaOH г/г катал
Пром.	К-II	0,1073	0,033
16/84	АС-IV	0,1073	0,078
Гудри	Г-III	0,475	0,123

содержанием Al_2O_3, а также на образцах, обработанных щелочью, и сравнить полученные результаты с данными по изучению кинетики дегидратации этилового спирта на тех же образцах при одинаковых объемных скоростях и температурах.

Кинетика гидратации диэтилового эфира и дегидратация этилового спирта изучались в проточной системе по методике, описанной ранее [1]. При проведении гидратации эфир и вода в соотношении 6 : 1 *см*^{3} подавались одновременно из двух бюреток. Анализ на спирт и эфир проводился как из эфирного, так и из водного слоя по методике, описанной ранее [1, 2]. В качестве объектов исследования было выбрано семь образцов катализаторов; характеристика катализаторов, обработанных щелочью, приводится в табл. 1. Изучение кинетики гидратации эфира и дегидратации спирта проводилось при 400°С при изменении объемных скоростей от 0,015 до 0,25 *моль/час·см*^{3}, количество катализатора (5 *см*^{3}) во всех опытах оставалось постоянным.

Результаты по изучению кинетики гидратации эфира на алюмосиликатных катализаторах состава 80% Al_2O_3; 20% SiO_2; 30% Al_2O_3; 70% SiO_2 и 16% Al_2O_3; 84% SiO_2 приведены на рис. 1, 2 и 3, на рис. 4 и 5 представлены кинетические кривые реакции гидратации эфира на алюмогеле и на промышленном образце Al_2O_3.

Как видно из рисунков, кривая выхода этилена при небольших значениях $1/\bar{v}_0$ быстро возрастает, а затем $y_{эт}$ незначительно изменяется с ростом времени контакта ($1/\bar{v}_0$). Если на алюмогеле выход этилена достигает

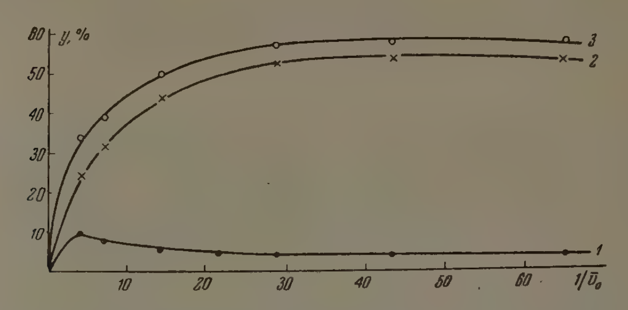


Рис. 1. Гидратация эфира на алюмосиликате 80/20 при 400°С. *1* — превращение эфира в спирт; *2* — то же в этилен; *3* — общая степень превращения

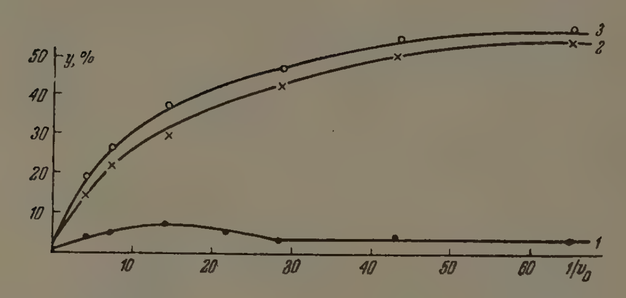


Рис. 2. Гидратация эфира на алюмосиликате 30/70 при 400°С. *1* — превращение эфира в спирт; *2* — то же в этилен; *3* — общая степень превращения

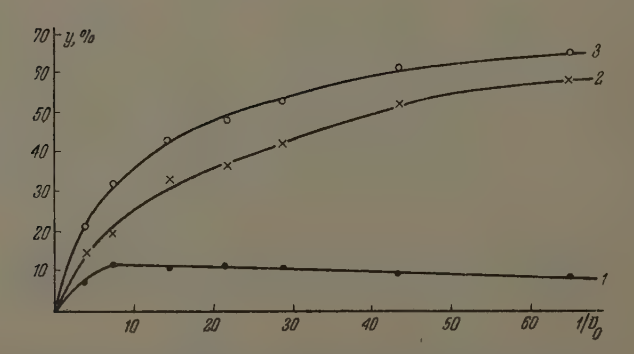


Рис. 3. Гидратация эфира на алюмосиликате 16/84 при 400°С. *1* — превращение эфира в спирт; *2* — то же в этилен; *3* — общая степень превращения

%, то для алюмосиликатов 80/20 — 53%, 30/70 — 55% и для 16/84 — %, т. е. с уменьшением % Al_2O_3 в катализаторе $y_{эт}$ незначительно возрастает.

Степень превращения спирта для всех изученных катализаторов проходит через не резко выраженный максимум и незначительно падает по мере увеличения времени контакта. Причем следует отметить, что спиртой максимум при гидратации эфира с уменьшением содержания Al_2O_3 алюмосиликате размывается и становится менее отчетливым.

Для выяснения влияния воды на изменение выхода этилена и спирта реакции гидратации эфира была изучена кинетика дегидратации эфира

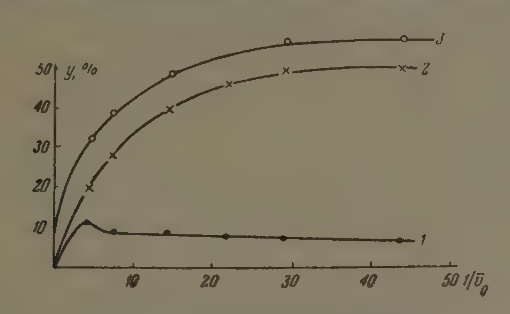


Рис. 4. Гидратация эфира на алюмогеле при 400°С. *1* — превращение эфира в спирт; *2* — то же в этилен; *3* — общая степень превращения

алюмосиликате 16/84 (рис. 6). Выход этилена, как и следовало ожидать, увеличился, но лишь на 10%, а выход спирта снизился до 6%, вместо 10%. Интересно отметить, что при дегидратации эфира не было обнаружено максимума по кривой выхода спирта.

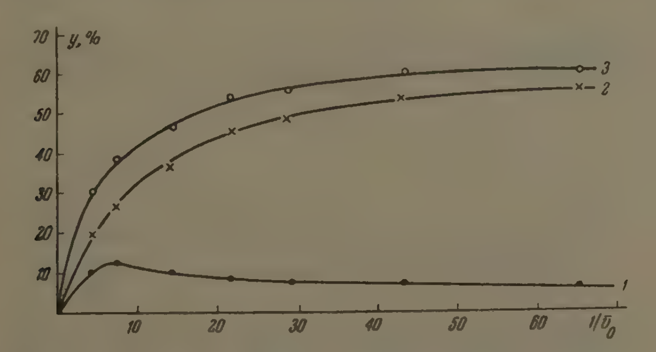


Рис. 5. Гидратация эфира на черенковой окиси алюминия промышленного изготовления при 400°С. *1* — превращение эфира в спирт; *2* — то же в этилен; *3* — общая степень превращения

Для выяснения роли OH- и ONa- групп на поверхности катализатора реакции гидратации эфира представляло интерес изучить кинетику данной реакции на образцах катализаторов, обработанных щелочью (методика получения образцов катализаторов, обработанных щелочью, приведена в [1]). Кинетика гидратации эфира изучалась на К-II, АС-IV и -III (табл. 1); результаты опытов представлены на рис. 7, 8 и 9. При

сравнении полученных данных с результатами гидратации эфира на необ-работанных образцах видно, что обработка щелочью резко снижае[т] выход этилена. Так, если для промышленной Al_2O_3 (рис. 5) выход этиле-на — 57%, то на К-II он подавлен до 8%, в то время как максимально[е] значение для спирта осталось без изменения (~12%), хотя максиму[м] спирта для катализатора К-II практически исчезает.

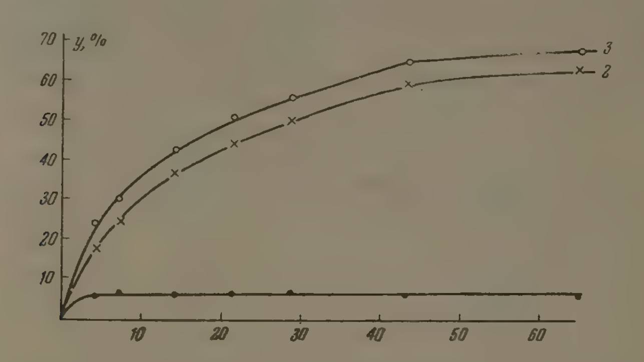


Рис. 6. Дегидратация эфира на алюмосиликате 16/84 при 400°С. *1* — превращение эфира в спирт; *2*—то же в этилен; *3* — общая степень превращения

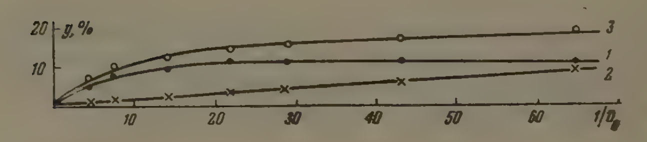


Рис. 7. Гидратация эфира на К-II при 400°С. *1* — превращение эфира в спирт; *2* — то же в этилен; *3* — общая степень превращения

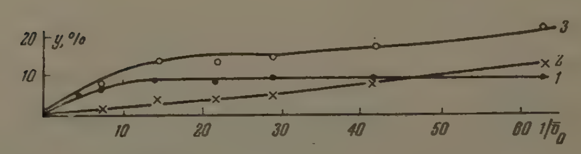


Рис. 8. Гидратация эфира на АС-IV. *1*—превращение эфира в спирт; *2* — то же в этилен; *3* — общая степень превращения

Аналогичная картина наблюдается при сравнении кинетических кри[-]вых для реакции гидратации эфира на алюмосиликате 16/84 и на образ[це] АС-IV (табл. 1); выход этилена снижается от 58 до 12%, а максимальны[й] выход спирта — от 10 до 7%. Выход этилена на катализаторе Г-III пр[и] гидратации эфира (рис. 9) полностью подавлен. Следовательно, рассмо[т]рение результатов по изучению кинетики гидратации эфира на образца[х] катализаторов, обработанных щелочью, и сравнение их с данными кин[е]тических исследований на исходных показывают, что превращени[е]

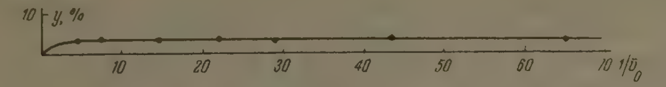


Рис. 9. Гидратация эфира на Г-III при 400°С

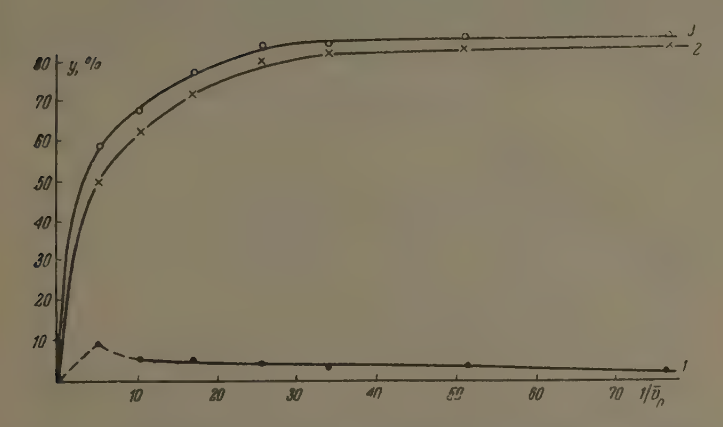


Рис. 10. Дегидратация спирта на алюмогеле при 400°С. *1* — превращение эфира в спирт; *2* — то же в этилен; *3* — общая степень превращения

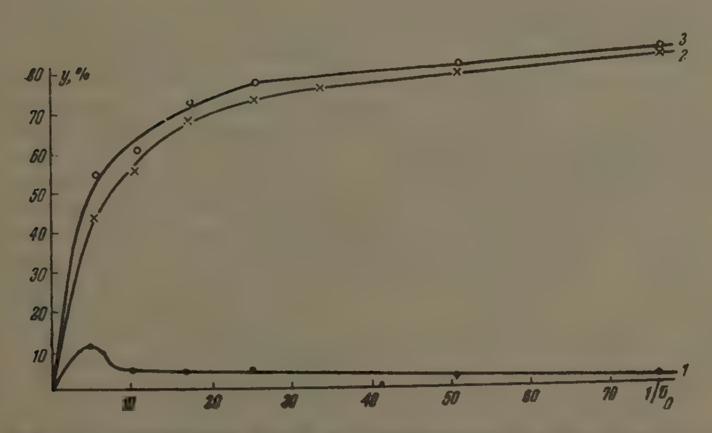


Рис. 11. Дегидратация спирта на алюмосиликате 80/20 при 400°С. *1* — превращение эфира в спирт; *2* — то же в этилен; *3* — общая степень превращения

эфира в этилен зависит от количества оставшейся щелочи на катализаторе, и последнее мало влияет на характер кинетической кривой выхода спирта.

Для того чтобы провести сравнение влияния НО- и NaO-группы на поверхности катализатора в реакциях гидратации эфира и дегидратации спирта, необходимо было изучить кинетику дегидратации этилового спирта на тех же образцах. Изучение кинетики дегидратации этилового спирта проводилось по методике, описанной ранее [1], при 400° С.

Результаты опытов представлены на рис. 10—12. Полученные кинетические кривые сходны с кривыми разложения спирта, полученными в работах К. В. Топчиевой и К. Юн-Пина [3—5]. Как видно из приводимых рисунков, максимальный выход этилена для алюмогеля равен 88%, для

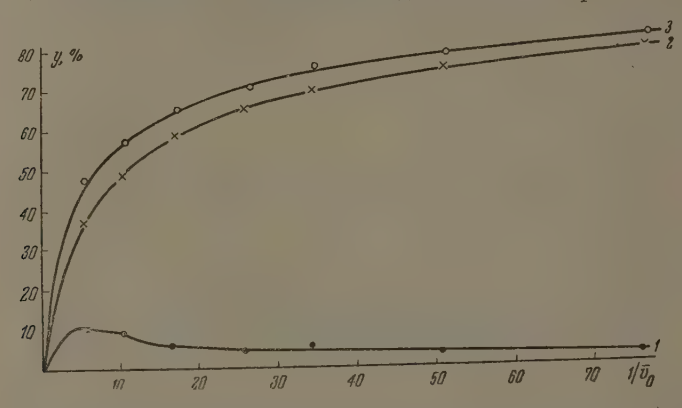


Рис. 12. Дегидратация спирта на алюмосиликате 30/70 при 400°С. *1* — превращение эфира в спирт; *2* — то же в этилен; *3* — общая степень превращения

алюмосиликатных катализаторов 80/20 — 87%, для 30/70 — 85% и для 16/84 — 83%. Кривая выхода эфира имеет резко выраженный максимум, который по мере роста % Al_2O_3 сдвигается к оси ординат. После достижения максимума кривая выхода эфира с увеличением времени контакта резко спадает.

Сравнение результатов, полученных по кинетике дегидратации этилового спирта, с данными по изучению гидратации эфира на алюмосиликатных катализаторах разного состава показывает, что для всех катализаторов выход этилена при реакции гидратации эфира на $^1/_3$ меньше, чем при дегидратации спирта (табл. 2). Кинетическая кривая выхода спирта при гидратации эфира так же, как кинетическая кривая выхода эфира при дегидратации спирта, имеет максимум, что указывает на последовательный характер протекания как реакции дегидратации спирта, так и реакции гидратации эфира, хотя в последнем это проявляется менее резко. Изучение кинетики дегидратации этилового спирта на образцах, обрабо-

Таблица 2

Зависимость максимальных степеней превращения в этилен при гидратации эфира и дегидратации спирта в зависимости от содержания Al_2O_3

Исходный образец	Дегидратация спирта макс. $v_{эт}$	Гидратация эфира макс. $v_{эт}$
Черенковая Al_2O_3	83,5*	57,1
Алюмогель	86,8	51,3
80/20	85,6	54,1
30/70	83,6	54,9
16/84	80,5**	58,5

* См. работу [7];
** См. работу [1].

анных щелочью [2], и гидратации эфира на тех же образцах показывает, го выход этилена приблизительно в одинаковой степени зависит от коичества щелочи, оставшейся на катализаторе после обработки. Причем аблюдается закономерность, аналогичная той, которая обнаруживается ри сравнении кинетики этих реакций на исходных алюмосиликатах разэго состава, а именно, выход этилена при дегидратации на $^1/_3$ ниже ыхода C_2H_4 при дегидратации спирта.

Следует также отметить, что достижение максимального выхода этилеа для данного катализатора достигается при реакции гидратации эфира ри большем времени контакта, чем при дегидратации спирта.

На рис. 13 и табл. 2 представлена зависимость максимального выхода тилена как при гидратации эфира, так и при дегидратации спирта в завиимости от процентного содержания Al_2O_3 в катализаторе. Как видно из

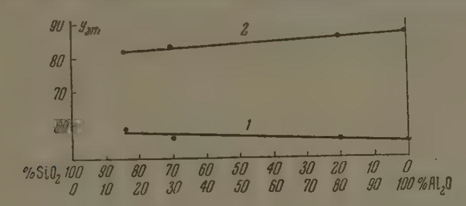


Рис. 13. Зависимость максимальных степеней превращения в этилен при *1* — гидратации эфира и *2* — дегидратации спирта в зависимости от содержания Al_2O_3

исунка, для алюмосиликатных катализаторов, содержащих 16% Al_2O_3 выше, наблюдается незначительное изменение в выходе этилена, а имено при дегидратации спирта — небольшое возрастание, а при гидратации фира — незначительное уменьшение.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика гидратации эфира и дегидратации этилового пирта на алюмосиликатах разного состава и на образцах, обработанных целочью, при температуре 400° С.

2. Показано, что степень превращения эфира в этилен при реакции идратации эфира ниже на $\sim^1/_3$, чем степень превращения спирта в этиен при дегидратации спирта.

3. Установлено, что выход этилена при гидратации эфира незначительо возрастает с уменьшением процента окиси алюминия, в то время как при егидратации спирта линейно уменьшается.

Авторы статьи выражают глубокую благодарность проф. К. В. Топиевой за интерес к данной работе и ценные указания.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 11. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

. Т. В. Антипина и М. Д. Синицына, Вестн. МГУ, №1, 137, 1957.
. Т. В. Антипина и О. В. Исаев, Журн. физ. химии, 31, 2078, 1957.
. К. В. Топчиева, К. Юн-Пин, ДАН, 101, 305, 1955.
. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Журн. физ. химии, 24, 1678, 1956.
. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Журн. физ. химии, 24, 1854, 1956.
. К. В. Топчиева и К. Юн-Пин, Журн. физ. химии, 24, 2076, 1956.
. Т. В. Антипина и М. Д. Синицына, Журн. физ. химии, 30, 2478, 1956.

THE EFFECT OF THE COMPOSITION OF ALUMOSILICATE CATALYSTS ON THE HYDRATION OF DIETHYL ETHER AND DEHYDRATION OF ETHYL ALCOHOL

T. V. Antipina, O. V. Isaev *(Moscow)*

Summary

The kinetics of ether hydration and alcohol dehydration have been investigated on alumosilicate catalysts of varying composition, as well as on specimens treated with alkali at 400°C.

The degree of conversion of the ether to ethylene in the hydration reaction has been shown to be lower by 1/3 than the conversion of alcohol to ethylene on dehydration. The yield of ethylene in the dehydration of ether increases only slightly with decrease in aluminum oxide, whereas during dehydration of the alcohol a linear decrease takes place.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКА НА ПЛОСКИХ ПАРАЛЛЕЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДАХ В ПРЯМОУГОЛЬНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ

Л. И. Каданер и В. М. Цукерник

В предыдущих статьях [1, 2] одним из авторов были рассмотрены налитические методы распределения тока на бесконечно длинных электродах. При этом было показано, что полученные решения могут быть применены в известных случаях для электродов конечных размеров, и предложен способ оценки точности полученных результатов в зависимости от еометрических параметров, характеризующих рассматриваемую систему электродов.

В настоящей работе приводится точный метод расчета распределения тока для случая плоских параллельных электродов конечных размеров, размещенных в электролите, ограниченном непроводящими стенками (рис. 1).

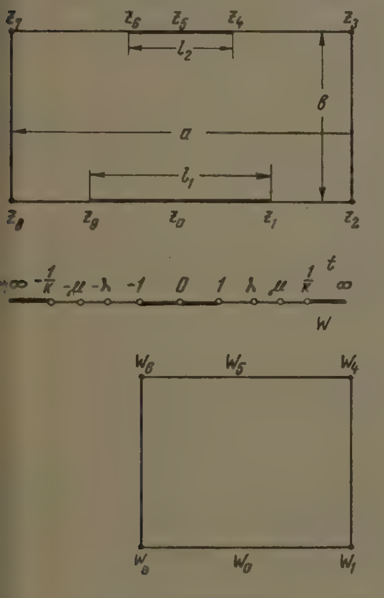


Рис. 1. Схема электролизера и конформно-преобразованных областей

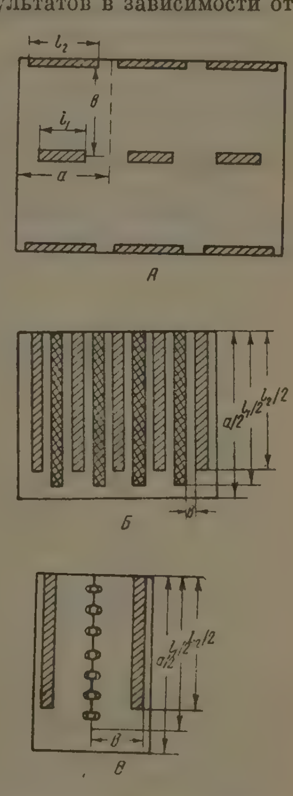


Рис. 2. Установки, моделируемые рассматриваемым в статье электролизером

Рассматриваемая система моделирует весьма важные и распространенные в промышленности случаи расположения электродов в электролизере, и поэтому излагаемое решение, помимо методического значения, представляет интерес для непосредственного использования в технологических расчетах.

Так, в частности, изображенная на рис. 1 система электродов модели-
рует случай, когда плоские предметы (различные пластины) размещаютс
между плоскими электродами в стационарных и автоматических гальва
нических ваннах (рис. 2, *А*).

Ввиду симметричного расположения электродов рассматривaема
система моделирует расположение электродов в самых различных гидр
электрометаллургических установках — для рафинирования меди, дл
электроэкстракции меди, цинка, никеля и т. д. (рис. 2, *Б*).

В первом приближении полученные нами формулы могут быть испол
зованы для расчета распределения тока по высоте подвески с покрыва
мыми деталями при заданных размерах гальванической ванны (рис. 2, *I*
и т. д.

РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКА В ОТСУТСТВИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ

В отсутствие поляризации поверхности рассматриваемых электрод
Z_1Z_9 и Z_4Z_6 эквипотенциальны. Положим потенциал анода $\psi_а = \psi$ и поте
циал катода $\psi_к = 0$.

Отобразим конформно область, ограниченную прямоугольником
рис. 1, на верхнюю полуплоскость так, чтобы точки z_0, z_1, z_5 переходи
соответственно в точки 0, 1, ∞ на вещественной оси. При этом точ
z_2, z_3, z_4 перейдут в некоторые точки λ, μ и $1/k$ вещественной оси, приче
благодаря сохранению направления обхода границ, $1<\lambda<\mu<1/k$ [3].

Тогда искомое отображение осуществляется интегралом Кристофф
ля — Шварца, который в данном случае при указанном соответств
точек границ имеет вид:

$$Z = C\int_0^l \frac{dt}{\sqrt{(t^2-\lambda^2)(t^2-\mu^2)}}. \quad ($$

Значения постоянных C, λ, μ и k определяются из уравнений:

$$\frac{a}{2} = C\int_0^\lambda \frac{dt}{\sqrt{(\lambda^2-t^2)(\mu^2-t^2)}}; \quad ($$

$$\frac{l_1}{2} = C\int_0^1 \frac{dt}{\sqrt{(\lambda^2-t^2)(\mu^2-t^2)}}; \quad ($$

$$b = C\int_\lambda^\mu \frac{dt}{\sqrt{(t^2-\lambda^2)(\mu^2-t^2)}}; \quad ($$

$$\frac{l_2}{2} = C\int_{1/k}^\infty \frac{dt}{\sqrt{(t^2-\lambda^2)(t^2-\mu^2)}}, \quad ($$

выражающих размеры электродов и электролизера. Интегралы (2) — (
являются эллиптическими. Приведем их к каноническому виду при п
мощи замены переменной интегрирования. Вводя переменную φ в (2)
(3) равенством $t = \lambda \sin\varphi$, в (4) — равенством $t^2 = \mu^2 - (\mu^2 - \lambda^2)\sin^2$
ab (5) $t = \frac{\mu}{\sin\varphi}$ получим

$$\frac{l_1}{2} = \frac{C}{\mu}\int_0^{\arcsin\frac{1}{\lambda}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-\frac{\lambda^2}{\mu^2}\sin^2\varphi}}; \quad ($$

$$\frac{a}{2} = \frac{C}{\mu}\int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-\frac{\lambda^2}{\mu^2}\sin^2\varphi}};$$

$$b=\frac{C}{\mu}\int\limits_0^{\pi/2}\frac{d\varphi}{\sqrt{1-\frac{\mu^2-\lambda^2}{\mu^2}\sin^2\varphi}}; \tag{8}$$

$$\frac{l_2}{2}=\frac{C}{\mu}\int\limits_0^{\arcsin k\mu}\frac{d\varphi}{\sqrt{1-\frac{\lambda^2}{\mu^2}\sin^2\varphi}}, \tag{9}$$

Интегралы (6) — (9) удобнее для вычислений, поскольку они табули-
ваны. Для нахождения постоянных C, λ, μ и k вычисления проводятся
едующим образом.

Из (7) и (8)

$$\frac{K(\sqrt{1-(\lambda/\mu)^2})}{K(\lambda/\mu)}=2\frac{b}{a}, \tag{10}$$

е

$$K\left(\frac{\lambda}{\mu}\right)=\int\limits_0^{\pi/2}\frac{d\varphi}{\sqrt{1-\frac{\lambda^2}{\mu^2}\sin^2\varphi}}. \tag{11}$$

полный эллиптический интеграл первого рода.

Таблица

Соотношения между элементами полных эллиптических интегралов первого рода

$\frac{K(\sqrt{1-(\lambda/\mu)^2})}{K(\lambda/\mu)}$	$K\left(\frac{\lambda}{\mu}\right)$	$\theta=\arcsin\frac{\lambda}{\mu}$	$\frac{\lambda}{\mu}=\sin\theta$	$\frac{K(\sqrt{1-(\lambda/\mu)^2})}{K(\lambda/\mu)}$	$K\left(\frac{\lambda}{\mu}\right)$	$\theta=\arcsin\frac{\lambda}{\mu}$	$\frac{\lambda}{\mu}=\sin\theta$
8,66	1,571	0°00′01″	0,000005	0,823	2,08	57°	0,839
7,21	1,571	0°00′10″	0,000048	0,660	2,46	69°	0,934
5,81	1,571	0°00′30″	0,000436	0,549	2,90	77°	0,974
4,82	1,571	0°07′	0,00204	0,451	3,50	83°	0,992
4,05	1,571	0°24′	0,007	0,363	4,34	87°	0,999
3,34	1,571	1°12′	0,021	0,299	5,25	88°48′	1,000
2,76	1,572	3°	0,052	0,248	6,35	89°36′	1,000
2,22	1,577	7°	0,122	0,207	7,58	89°53′	1,000
1,82	1,591	13°	0,225	0,173	9,12	89°58′30″	1,000
1,51	1,625	21°	0,358	0,139	11,33	89°59′50″	1,000
1,21	1,712	33°	0,545	0,116	13,60	89°59′59″	1,000
1,0	1,854	45°	0,707				

Из (10) при данных a и b находится отношение λ/μ при помощи
блицы [3], а по найденному значению λ/μ находится $K(\lambda/\mu)$ по таб-
ще эллиптических интегралов [4]. Из (6) и (7)

$$\frac{l_1}{a}K\left(\frac{\lambda}{\mu}\right)=\int\limits_0^{\arcsin\frac{1}{\lambda}}\frac{d\varphi}{\sqrt{1-\frac{\lambda^2}{\mu^2}\sin^2\varphi}}. \tag{12}$$

теюда по таблице эллиптических интегралов находится λ при данных
$/\mu$ и $K(\lambda/\mu)$. По данным λ и λ/μ находится μ. Из (7) и (9)

$$\frac{l_2}{a}K\left(\frac{\lambda}{\mu}\right)=\int\limits_0^{\arcsin \mu k}\frac{d\varphi}{\sqrt{1-\frac{\lambda^2}{\mu^2}\sin^2\varphi}}. \tag{13}$$

Это равенство позволяет найти k. Наконец, из (7)

$$C = \frac{I\mu a}{2K(\lambda/\mu)}. \quad (1$$

Для окончательного решения задачи отобразим конформно верхню полуплоскость на область, ограниченную прямоугольником в плоскост W комплексного потенциала соответствием точек $(0, 1, 1/k) \sim (0, W_1, W$ Это отображение дается интегралом

$$W = C' \int_0^t \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(1-k^2t^2)}}. \quad (1$$

Участок W_4W_6 в плоскости W соответствует аноду z_4z_6 в плоскости Z. П этому на участке W_4W_6 $ImW = \psi$, где ψ — потенциал анода. Тогда из (1

$$\psi = C' \int_0^{1/k} \frac{dt}{\sqrt{(t^2-1)(1-k^2t^2)}}. \quad (1$$

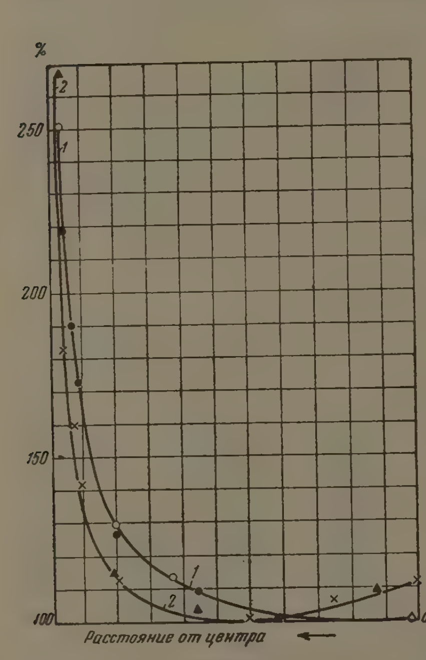


Рис. 3. Распределение плотностей тока на катоде. 1 — a=596 мм; b/a=0,83; l_1/a = 0,725; l_2/a = 1. Расчетные величины обозначены темными кружками, экспериментальные — светлыми кружками. 2—a=596 мм; b/a = 0,83; l_1/a = 0,725; l_2/a=0,564. Расчетные величины обозначены звездочками, экспериментальные — треугольниками

Вводя новую переменную инт грирования φ при помощи равенст $t^2 = 1/k^2 - (1/k^2 - 1)\sin^2\varphi$, п лучим

$$\psi = C' \int_0^{\pi/2} \frac{d\varphi}{\sqrt{1-(1-k^2)\sin^2\varphi}} =$$

$$= C'K(\sqrt{1-k^2}).$$

Отсюда

$$C' = \frac{\psi}{K(\sqrt{1-k^2})}. \quad (1$$

Формулы (15) и (1) дают иском распределение потенциала в па метрической форме.

Найдем теперь напряженно поля. Как известно, величина нап женности поля определяется раве ством $E = \left|\frac{dW}{dZ}\right|$. В нашем случ это дает

$$E = \frac{C'}{C}\left|\frac{\sqrt{(t^2-\lambda^2)(t^2-\mu^2)}}{\sqrt{(t^2-1)(k^2t^2-1)}}\right|. \quad ($$

Для нахождения напряженности поля на катоде следует учесть, на катоде z вещественно, причем $|z| \leqslant l_1/2$. На плоскости t это соответствует отрезок $|t| \leqslant 1$ вещественной оси. Поэтому для то катода из (18) получаем

$$E = \frac{C'}{C}\sqrt{\frac{(\lambda^2-t^2)(\mu^2-t^2)}{(1-t^2)(1-k^2t^2)}}\ (t^2 \leqslant 1). \quad ($$

Для исключения параметра t сделаем в (1) замену переменной, вводя вую переменную интегрирования $\tau = t / \lambda$. Тогда

$$Z = \frac{C}{\mu} \int_0^{t/\lambda} \frac{d\tau}{\sqrt{(1 - \tau^2)(1 - [(\lambda^2 / \mu^2) \tau^2])}}. \qquad (20)$$

Положив $\tau = \sin \varphi$, получим

$$Z = \frac{C}{\mu} \int_0^{\arcsin \frac{t}{\lambda}} \frac{d\varphi}{\sqrt{1 - (\lambda^2 / \mu^2) \sin^2 \varphi}}. \qquad (21)$$

а катоде $y = 0$, $z = x$, откуда

$$\frac{\mu x}{C} = \int_0^{\arcsin \frac{t}{2}} \frac{dt}{\sqrt{1 - (\lambda^2 / \mu^2) \sin^2 \varphi}}. \qquad (22)$$

даваясь значениями x из (22), по таблице эллиптических интегралов] находим t/λ, затем t и определяем напряженность E в точке x. Используя известное соотношение, находим плотность тока

$$D_p = E / \rho.$$

При достаточно больших расстояниях между электродами и малой поляризуемости электродов (в кислых медных и цинковых электролитах, электролитах для хромирования и никелирования) действительное распределение плотностей тока будет мало отличаться от расчетного, и поэтому данные расчета могут быть непосредственно использованы для выбора оптимальных геометрических параметров электролизеров.

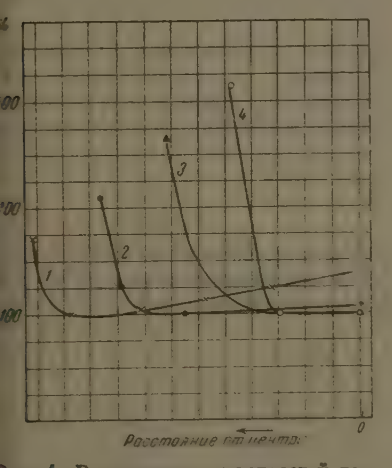


Рис. 4. Распределение плотностей тока на катоде. Значение параметров: $b/a = 0{,}83$; $l_2/a = 0{,}178$; 1—$l_1/a = 0{,}9$; 2—$l_1/a = 0{,}725$; 3—$l_1/a = 0{,}57$; 4—$l_1/a = 0{,}396$

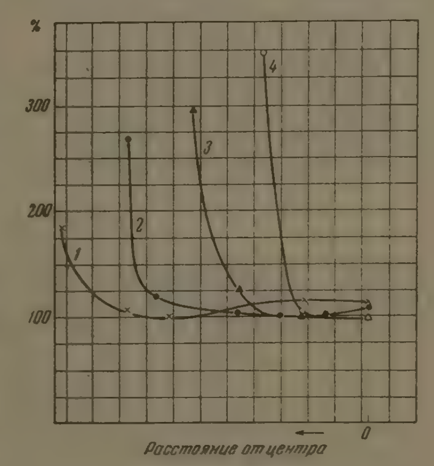


Рис. 5. Распределение плотностей тока на катоде. Значения параметров: $b/a = 0{,}83$; $l_2/a = 0{,}564$. 1—$l_1/a = 0{,}9$; 2—$l_1/a = 0{,}725$; 3—$l_1/a = 0{,}75$; 4—$l_1/p = 0{,}396$

На рис. 3 приведены расчетные (без учета поляризации) и экспериментальные кривые распределения тока на катоде. Экспериментальные кривые получены на установке, описанной в работе [5], в электролизере

с размерами = 596, b = 248 и h = 45. Состав электролита: $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — 200 *г/л*, H_2SO_4 — 50 *г/л*; t° = 20°. Средняя плотность тока 0,7 А/*дм*². Удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретических кривых подтверждает отмеченную нами возможность непосредственного использования расчетных данных.

На рис. 4 и 5 приведены кривые распределения тока (экспериментальные) для различных соотношений параметров.

РАСЧЕТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКА С УЧЕТОМ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Для расчета используем способ, описанный в ранее опубликованной работе [1]. Положим минимальную плотность тока равной D_0. Рассчитав плотности тока без учета поляризации, по поляризационной кривой находим соответственно для каждого участка значение катодного потенциала.

Далее составляем эквивалентную схему, в которой силовые трубки представлены в виде системы параллельно соединенных проводников. Положив равным нулю потенциал участка катода в точке с плотностью тока D_0 и потенциалом ψ_0; соответственно для каждого участка катода определим величину потенциала $(\psi_{\text{к}_i} - \psi_0) = \Delta\psi_{\text{к}_i} = f(D_i)$,

Составляем расчетное уравнение для каждого участка:

$$D_0 h \frac{ds}{dG_0} = D_i h \frac{ds}{dG_i} + f(D_i); \tag{23}$$

где $f(D_i) = \Delta\psi_{\text{к}_i}$ — приращение потенциала катода на участке x_i относительно потенциала на участке с плотностью тока D_0; D_0 — минимальная плотность тока; D_i — плотность тока на участке x_i с учетом катодной поляризации; dG_0 — проводимость трубки электролита, опирающейся на участок с минимальной плотностью тока, dG_i — проводимость трубки электролита, опирающейся на участок с плотностью тока D_i; h — размер электродов в направлении, перпендикулярном рассматриваемой плоскости.

Уравнение (23) может быть легко решено относительно D_i графически или методом итерации.

Предварительно для решения уравнения (23) определяем величину проводимости трубок электролита, опирающихся на соответствующий участок катода из соотношения

$$\frac{I}{G_\text{э}} = D_{i_\text{р}} h \frac{ds}{dG_i}, \tag{24}$$

где $G_\text{э} = 1/R_\text{э}$ — проводимость электролита в рассматриваемом электролизере; I — Полная сила тока $D_{i_\text{р}}$ — расчетная плотность тока (без учета поляризации). Величину $G_\text{э}$ рассчитываем по формуле В. Смирнова [3]:

$$G_\text{э} = \frac{1}{R_\text{э}} = \frac{2hK(\lambda/\mu)}{\rho K(\sqrt{1-(\lambda/\mu)^2}}. \tag{25}$$

Рассчитав величины проводимостей, определяем соответствующие значения плотностей тока с учетом катодной поляризации из (23)

ВЫВОДЫ

Предложен метод расчета и выведены расчетные формулы для определения плотности тока на катоде для двух плоских противолежащих электродов разной ширины, помещенных в электролизер прямоугольной формы (с конечными размерами).

Институт советской торговли
Харьков

Поступила
12. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

Л. И. Каданер, Журн. физ. химии, 30, 1560, 1956.
Л. И. Каданер, Журн. физ. химии, 30, 1760, 1956.
В. И. Смирнов, Электричество, № 9, 55, 1953.
Ю. С. Сикорский, Элементы теории эллиптических функций с приложениями к механике, ОНТИ НКТП, М.—Л., 1936, приложения.
Л. И. Каданер, Журн. физ. химии, 29, 832, 1955.

CURRENT DISTRIBUTION ON PLANE PARALLEL ELECTRODES IN A RECTANGULAR ELECTROLYZER

***L. I. Kadaner* and *V. M. Tsukernik* (*Kharkhov*)**

Summary

A method of calculation is suggested and formulae are deduced for the determina-on of current density on the cathode in the case of two plane electrodes of unequal breadth aced opposite to each other in a rectangular electrolyzer of finite dimensions.

ОБ АССОЦИАЦИИ БЕНЗОЛА

Ф. Ф. Чешко

Молекулярное состояние жидкостей исследовал еще П. Н. Павлов [1]. Им были разобраны многочисленные экспериментальные данные и общие формулы Этвеша [2], Юнга [3], Рамзея и Шильдса [4], Беккера [5], Вальдена [6], Кистяковского [7, 8]. Критерием молекулярного состояния жидкостей служили термические коэффициенты поверхностного натяжения и молярного объема. Отклонением их значений от некоторых постоянных, характеризующих нормальные жидкости, обнаруженным для жидкого бензола вдали от температуры кипения, П. Павлов обосновал представление об ассоциации бензольных молекул.

По температурному коэффициенту удельной теплоты испарения, выведенному Льюисом [9] из правила Трутона [10—12], бензол не отличается от нормальных жидкостей. Вблизи температуры кипения, следовательно, ассоциация бензола не наблюдается [9, 13, 14]. Это согласуется и со значением величины парциального давления пара бензола вблизи температуры кипения его растворов [15].

Правильно интерполированные данные Скляра [16] по температурной зависимости магнитной восприимчивости свидетельствуют о том, что около 40° начинает изменяться молекулярное состояние бензола. В названных исследованиях намечается влияние температуры на ассоциацию молекул бензола.

Энергия межмолекулярного взаимодействия в конденсированной (жидкой) фазе бензола, обуславливающая ассоциацию, компенсируется за счет теплоты испарения. Пренебрежение принципом взаимной компенсации этих двух величин приводит к различию во взглядах на ассоциацию бензола [9, 14, 17, 18]. Ассоциация бензола обнаруживается лишь вдали от температуры кипения; приближение температуры жидкого бензола к точке кипения лишает исследователя возможности заметить ассоциацию.

Бриглеб [19] показал, что константа Керра, приведенная к одной плотности и температуре, различна для бензола жидкого и газообразного

$$K_{C_6H_{6\,жидк}} = 6{,}2 \cdot 10^{-15}, \quad K_{C_6H_{6\,газ}} = -8{,}5 \cdot 10^{-15}.$$

Эффект Керра очень чувствителен к межмолекулярному взаимодействию. Можно считать, что в газообразном состоянии между молекулами бензола отсутствует взаимодействие. Вдали же от температуры кипения в жидком бензоле действуют межмолекулярные силы, устраняющие беспорядочность. Они тем значительнее, чем меньше расстояние между молекулами, т. е. чем больше плотность в конденсированной фазе. Поэтому разница в константе Керра является прямой функцией ассоциации бензола [20].

Лауер и Ода [21] изучили кинетику бромирования и смещение полос поглощения бензола в различных растворителях вдали от температуры кипения. Они обнаружили обратную зависимость скорости реакции от концентрации реагентов и сходство поглощения бензола в конденсированной фазе с поглощением сольватированных молекул. Свои наблюдения Лауер и Ода истолковали как экспериментальное доказательство ассоциации бензольных молекул в конденсированной (жидкой) фазе.

Автор [22] исследовал избирательность ультрафиолетового поглощения жидкого бензола вдали от температуры кипения. В конденсированной фазе вещества молекула никогда не избавлена [23, 24] от кинетических

аров и воздействия силовых полей окружающих молекул. Статисти-ское распределение молекул неотделимо от фактора массы вещества 5]. Поэтому колебательная полоса поглощения конденсированной фазы нзола (рис. 1) совершенно размыта. Вследствие статистического влияния седних молекул, находящихся на разных расстояниях, она приобретает д кривой вероятности. Размытая малоинтенсивная длинноволновая лоса в спектре ультрафиолетового поглощения жидкого бензола харак-ризует колебательную энергию [26] бензольного ассоциата.

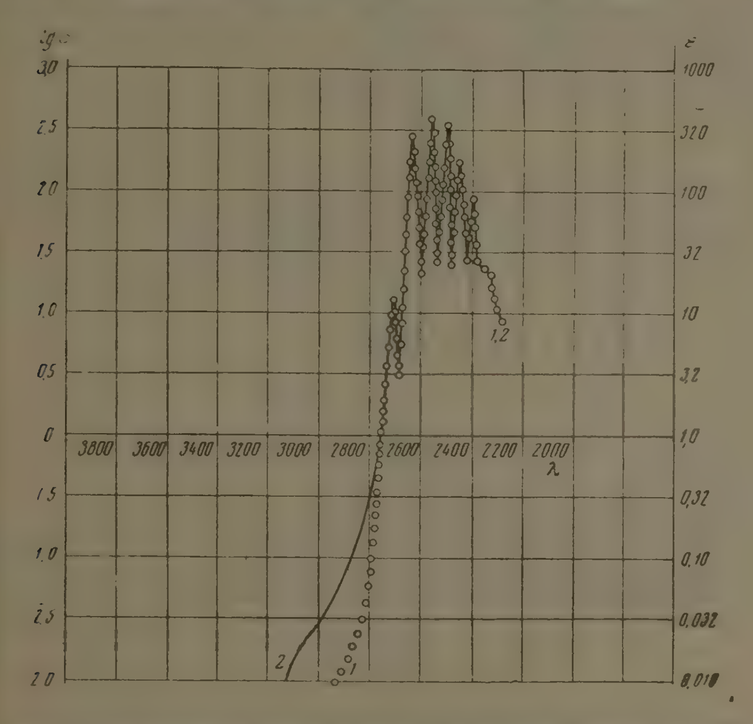


Рис. 1. Кривые спектров ультрафиолетового поглощения бензола при 20°С: *1* — непосредственно после синтеза, *2* — через два года после синтеза [22]

Таковы экспериментальные факты и теоретические соображения, на-дящие на мысль об ассоциации бензольных молекул в конденсированной идкой) фазе вдали от температуры кипения.

Замкнутость химического строения молекулы бензола, которая ограж-ет ее электронную систему от воздействия электрических полей соседних лекул, и ее неполярность исключают электростатический механизм социации.

Присущая молекуле бензола анизотропия диамагнитной восприимчи-сти, поляризуемости [26] и светопоглощения (дихроизм) [27], обусло-ла построение металлической модели бензольного кольца [26, 28, 29]. ектронная система бензольного кольца металлоподобна. π-электроны ием полностью делокализованы в поле шести силовых ядерных центров играют роль электронов проводимости. Порядок симметрии [30], значе-я межатомных расстояний [31] и теплот разрыва связей [32], отсутст-е дипольного момента [33] согласуются с металлической моделью.

Число носителей π-электронного тока в молекулярных сопряженных стемах, описываемых металлической моделью, не зависит от темпе-

ратуры и определяется исключительно химическим строением. В температурном интервале устойчивости органических соединений, при определенном функциональном составе, при определенном взаимодействии функциональных групп число носителей π-электронного тока остается постоянным. Таковы признаки металлических свойств [26, 34] молекулярных сопряженных систем, высшей и наиболее экономной формой которых является бензольное кольцо.

Сопротивление π-электронному току в бензольном кольце отсутствует. Если бы с π-электронным током сочеталась некая э. д. с., то его энергия расходовалась бы на джоулево ротационное и вибрационное тепло, и ток затухал бы соответственно уравнению

$$L\frac{di}{dt}+Ri=0,$$

где L — самоиндукция, R — сопротивление [35]. Бензольное кольцо действует как углеродный контур, по которому течет ток сверхпроводимости. Бензольное кольцо может рассматриваться как сверхпроводник с замкнутым π-электронным током по его периметру.

В цепи шести углеродных атомов, включающей три сопряженные кратные связи, возможны лишь односторонние отливы и приливы π-электронов при ее поляризации. Замыкание такой цепи в бензольное кольцо открывает π-электронной волне непрерывный путь. Устанавливается π-электронный ток по периметру бензольного кольца, представляющего собой сверхпроводник. В молекулярной системе бензола, благодаря ее копланарности, току сверхпроводимости нет индукционных помех. Результирующий магнитный поток параллелен оси бензольного кольца; плотность его постоянна; силовые линии магнитного потока взаимно параллельны; скалярный магнитный потенциал в каждой копланарной точке внутри контура равен $i/2$ [36]. Магнитное поле, направленное перпендикулярно плоскости контура, обусловливает коаксильную ориентацию бензольных молекул как магнитных диполей (рис. 2). Магнитное взаимодействие бензольных колец ориентирует их так, чтобы поток магнитной напряженности был наибольшим. Это достигается параллельным расположением колец как контуров с π-электронным током.

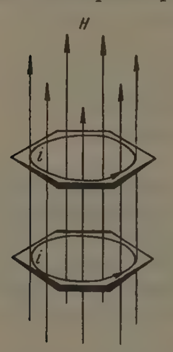


Рис. 2. Коаксильная ориентация бензольных колец как контуров с π-электронным током

При обсуждении межмолекулярного взаимодействия, вследствие замкнутости электронной и ядерной систем бензола, внутримолекулярными степенями свободы можно пренебречь. Мы полагаем возможность ассоциации бензола в конденсированной (жидкой) фазе только за счет магнитных свойств бензольного кольца как углеродного контура с π-электронным током. Магнитной ассоциации бензола препятствует только тепловое движение его молекул. Вне магнитной ассоциации состояние бензола следует полагать идеальным, т. е. лишенным межмо-

кулярного взаимодействия, и столкновения его молекул — упругими. редняя кинетическая энергия молекулы бензола в состоянии термонамического равновесия $E_к$ полагается независимой от ее химической и изической природы и пропорциональной абсолютной температуре [37, 38].

Пользуясь металлической моделью, можно оценить магнитную энергию олекулы бензола в жидкой фазе и сопоставить ее с энергией теплового движения.

Фактором магнитных проявлений служит π-электронный ток в контуре, исанном в бензольную гексагональную систему. Сила π-электронного ка i пропорциональна количеству заряда π-электронов ne, проходящих рез поперечное сечение бензольного сверхпроводника в единицу времен, т. е. пропорциональна циклической частоте $v/2\pi r$ шести π-электронов ерхпроводимости по контуру, вписанному в бензольную гексагональю систему [28, 39]:

$$i = ne\frac{v}{2\pi r},$$

е n — количество π-электронов трех сопряженных двойных связей бензольном кольце, равное 6; e — заряд электрона, равный 4, 8025·10^{-10} $CGSE$ [40, 41]; r — радиус контура, вписанного в бензольную гексаональную систему, равный $1{,}39\cdot10^{-8}\cos 30° = 1{,}39\cdot10^{-8}\cdot 0{,}860 = 1{,}2037\cdot10^{-8}$ *см* [31]; v — скорость обращения электрона по контуру, писанному в бензольную гексагональную систему, равная скорости электона на орбите углеродного атома.

Скорость v обращения шести электронов по периметру бензольного ольца не отличается от их скорости на орбитах углеродных атомов, соавляющих кольцо. Изменение скорости требует затраты энергии, т. е. аботы под действием внешней, по отношению к кольцу силы. Следствием отери энергии было бы затухание обращения электронов. Незатухаюий π-электронный ток означает, что на бензольное кольцо распространяется первый постулат Бора.

Для вычисления скорости v электрона на орбите углеродного атома оспользуемся уравнением движения электрона в поле центрального заяда (ядра) [42]:

$$\frac{mv^2}{r_C} = \frac{z_C e^2}{r_C^2},$$

де m — масса электрона, равная $9{,}107\cdot10^{-28}$ *г* [40, 41]; z_C — число Менелеева—Мозли для углерода, равное 6; r_C — радиус углеродного атома составе бензольного кольца, равный $0{,}695\cdot10^{-8}$ *см* [31, 43]. Отсюда

$$= e\sqrt{\frac{z_C}{mr_C}} = 4{,}8025\cdot10^{-10}\sqrt{\frac{6}{9{,}107\cdot10^{-28}\cdot0{,}695\cdot10^{-8}}} = 4{,}6757\cdot10^{8}\ см/сек.$$

Вычисляем силу π-электронного тока:

$$i = 6\cdot4{,}8025\cdot10^{-10}\frac{4{,}6757\cdot10^{8}}{2\cdot3{,}1415\cdot1{,}2037\cdot10^{-8}} = 17{,}8149\cdot10^{6}CGSE.$$

Средняя напряженность $\overline{H}$ результирующего магнитного потока в центре бензольного кольца может быть вычислена по формуле закона Био-Савара — Лапласа [39, 44, 45], которая для рассматриваемого случая выразится виде:

$$\overline{H} = \oint\frac{ir\,d\alpha}{cr} = \frac{i}{cr}\int_0^{2\pi}d\alpha = \frac{2\pi i}{cr},$$

c — скорость распространения электромагнитных волн в вакууме, равная $2,9977 \cdot 10^{10}$ *см/сек* [40, 41]. Следовательно,

$$\overline{H} = \frac{2 \cdot 3,1415 \cdot 17,8159 \cdot 10^{6}}{2,9977 \cdot 10^{10} \cdot 1,2037 \cdot 10^{-8}} = 31,0204 \cdot 10^{4} \text{ эрст.}$$

Пондеромоторные силы результирующего магнитного поля противодействуют тепловому движению бензольного сверхпроводника. В неподвижном бензольном кольце с постоянным π-электронным током и изменение магнитной энергии, и механическая работа равны нулю. Механическая работа может совершаться лишь при перемещении бензольного сверхпроводника, с чем связана э. д. с. индукции.

Изменение магнитной энергии равно суммарному изменению всех прочих видов энергии. Пондеромоторные силы определимы на основе закона сохранения энергии. Работа пондеромоторных сил магнитного поля постоянного замкнутого π-электронного тока равна убыли потенциальной функции бензольного кольца.

Всю магнитную энергию бензольного кольца для изотермических процессов и для диа- и парамагнитных сред мы полагаем локализированной в поле. Выразим на основании теоремы Гаусса и векторных преобразований среднюю магнитную энергию $\overline{E_м}$ замкнутого π-электронногн тока бензольного кольца в форме интеграла по всему объему полного поля этого тока, как энергию поля [39, 44, 46]:

$$\overline{E_м} = \frac{1}{8\pi}\int \overline{HB}\, dv + \frac{1}{8\pi}\oint [\overline{HA}]_n\, dS.$$

Под полным магнитным полем тока понимается область пространства v_{20°, охватывающая ток и все поле этого тока. Интегрирование по всему объему полного поля тока обращает интеграл по пограничной поверхности поля в нуль:

$$\overline{E_м} = \frac{1}{8\pi}\int \overline{HA}\, dv.$$

Энергия магнитного взаимодействия в отсутствие ферромагнетиков может быть интерпретирована как энергия поля и как энергия взаимодействия токов. В квазистационарных полях оба понимания магнитной энергии равноправны. В отсутствие ферромагнетиков $\overline{B} = \mu\overline{H}$ в пространстве между молекулами $\mu = 1$, $\overline{B} = \overline{H}$;

$$\overline{E_м} = \frac{1}{8\pi}\int_0^{v_{20^\circ}} \overline{H}^2\, dv = \frac{1}{8\pi} H^2 v_{20^\circ}.$$

Среднее макроскопическое значение энергии магнитного поля определяется квадратом средней напряженности истинного микроскопического поля [39, 44, 46]. Магнитная поляризации молекул бензола осуществляется изотермически. Виртуальные процессы — обратимы. Плотность энергии магнитного поля является плотностью свободной энергии в термодинамическом смысле, соответственно второму началу термодинамики [47, 48].

Область пространства v_{20°, охватывающая замкнутый π-электронный ток и его поле, является объемом молекулы бензола при 20° С в жидкой фазе. Она зависит от геометрических молекулярных форм и от межмолекулярного взаимодействия [49]:

$$v_{20^\circ} = \frac{M_{C_6H_6}}{d_4^{20} N};$$

$M_{C_6H_6}$ — молекулярный вес бензола, равный 78,108 *г* [50]; N — число Авогадро, равное $6,0228 \cdot 10^{23}$ [28, 43]; d_4^{20} — плотность бензола при

20° С, равная 0,87866 *г/см³* [51]. Следовательно,

$$v_{20°} = \frac{78{,}108}{0{,}87866 \cdot 6{,}0228 \cdot 10^{23}} = 14{,}7606 \cdot 10^{-23}\ \text{см}^3.$$

Вычисляем среднюю энергию магнитного поля π-электронного тока бензольного кольца:

$$\overline{E_{\text{м}}} = \frac{1}{8 \cdot 3{,}1415}(31{,}0204 \cdot 10^4)^2\, 14{,}7606 \cdot 10^{-23} = 5{,}6481 \cdot 10^{-13}\ \text{эрг} =$$

$$= 8{,}1342\ \text{ккал/моль}.$$

Такова величина средней магнитной энергии бензольной молекулы, характеризующей ее способность к ассоциации в жидкой фазе при 20° С.

Среднее значение энергии теплового движения $\overline{E}_{\text{к}}$, препятствующей магнитной ассоциации, можно найти на основе того, что абсолютная температура является мерой, характеризующей среднюю кинетическую энергию молекулы бензола [37, 38].

$$\overline{E}_{\text{к}} = \frac{3}{2} kT°;$$

k — константа Больцмана, равная $1{,}3805 \cdot 10^{-16}$ *эрг/град* [28, 43]; $T°$ — абсолютная температура. Следовательно,

$$\overline{E_{\text{к}}} = \frac{3}{2}\, 1{,}3805 \cdot 10^{-16} \cdot 293{,}16 = 6{,}07 \cdot 10^{-14}\ \text{эрг}.$$

Сопоставление магнитной энергии $E_{\text{м}}$ молекулы бензола в жидкой фазе с кинетической энергией ее теплового движения $E_{\text{к}}$ показывает разницу в один порядок:

$$\frac{\overline{E_{\text{м}}}}{\overline{E}_{\text{к}}} = \frac{5{,}6481 \cdot 10^{-13}}{6{,}07 \cdot 10^{-14}} = 9{,}3.$$

Упорядочивающее магнитное взаимодействие бензольных колец почти в 10 раз интенсивней беспорядочного теплового движения:

$$\overline{E}_{\text{м}} = 9{,}3\,\overline{E}_{\text{к}}$$

В жидкой фазе, вдали от температуры кипения (например, при 20° С), ассоциация бензола осуществима за счет магнитного межмолекулярного взаимодействия. В этих условиях энергия теплового движения недостаточна для противодействия магнитной ассоциации; тепловые флуктуационные колебания подавлены; свободная энергия сохраняется от рассеивания. Распределение энергии между молекулами в массе жидкого бензола вблизи температуры кипения имеет флуктуационный характер, т. е. определяется законами статистики разновероятных событий; совокупность молекул жидкого бензола представляет собой статистический ансамбль [47, 48].

При температуре кипения бензола 80,07° С [51] тепловое движение его молекул интенсифицируется:

$$\overline{E_{\text{к}}} = \frac{3}{2} kT° = \frac{3}{2}\, 1{,}3805 \cdot 10^{-16} \cdot (273{,}16 + 80{,}07) = 7{,}315 \cdot 10^{-14}\ \text{эрг}$$

Разница в величине кинетической энергии теплового движения и магнитной энергии уменьшается:

$$\frac{\overline{E_{\text{м}}}}{\overline{E}_{\text{к}}} = \frac{5{,}6481 \cdot 10^{-13}}{7{,}315 \cdot 10^{-14}} = 7{,}7; \quad \overline{E}_{\text{м}} = 7{,}7\overline{E}_{\text{к}}$$

Совокупность молекул бензола в жидкой фазе полагаем замкнутой системой. Как система, испытывающая флуктуацию, она может самопроизвольно перейти из более вероятного упорядоченного состояния в менее вероятное беспорядочное состояние. Вблизи температуры кипения бензола актуальны отклонения от состояния термодинамического равновесия. Увеличение кинетической энергии теплового движения вблизи температуры кипения, уменьшая размер флуктуации, повышает ее вероятность [37, 52—56]. Флуктуация становится сравнимой с кинетической энергией теплового движения бензольной молекулы, хотя, разумеется, по-прежнему мала по сравнению с энергией массы жидкого бензола в целом [56]. Поэтому кинетическая энергия теплового движения молекулы бензола вблизи температуры кипения превышает среднее значение магнитной энергии бензольного кольца. В этих условиях ассоциация бензола неосуществима; магнитные ассоциаты разрушаются тепловым движением.

Теплота испарения бензола $E_{исп}$, поскольку она определяется работой против сил магнитного взаимодействия бензольных колец, при температуре кипения сравнима с магнитной энергией $\overline{E}_м$:

$$E_{исп} = 7{,}25 \textit{ ккал/моль } [43{,}57]; \quad \overline{E}_м = 8{,}1342 \textit{ ккал/моль}.$$

Возможность ассоциации бензола за счет магнитной энергии бензольного кольца подтверждается сопоставлением ее с энергией светопоглощения бензольного кольца в жидкой фазе. В понятиях металлической модели фактором светопоглощения служит изменение кинетической энергии ларморовой процессии π-электронного тока в бензольном кольце. Энергия возбуждения электронной системы бензольного кольца соответствует ультрафиолетовой части спектра (рис. 1). Электронный спектр выражает все оптические свойства молекулы. Спектр ультрафиолетового поглощения очень чувствителен к межмолекулярному взаимодействию (ассоциации).

По «красному» сдвигу полосы поглощения судят об образовании молекулярных соединений (ассоциатов). Межмолекулярные связи «размывают» колебательную структуру полос поглощения. Энергетическое выражение «красного» сдвига максимума этой полосы при $\lg\varepsilon = \overline{2},3$ относительно сплошного поглощения составляет среднюю энергию светопоглощения $\overline{\Delta E}_с$ бензольного кольца

$$\overline{\Delta E}_с = \frac{ch}{\lambda_1} - \frac{ch}{\lambda_2};$$

h — константа Планка, равная $6{,}62377 \cdot 10^{-27}$ *эрг/сек* [40, 41]; λ_1 — длина волны сплошного поглощения жидкого бензола при $\lg\varepsilon = \overline{2},3$, равная $2780 \cdot 10^{-8}$ *см* (рис. 1); λ_2 — длина волны в максимуме полосы поглощения жидкого бензола при $\lg\varepsilon = \overline{2},3$, равная $3050 \cdot 10^{-8}$ *см* (рис. 1); $t = 20°$ С. Следовательно,

$$\Delta E_с = 2{,}9977 \cdot 10^{10} \cdot 6{,}62377 \cdot 10^{-27} \left(\frac{1}{2780} - \frac{1}{3050}\right) \cdot 10^8 = 6{,}32 \cdot 10^{-13} \textit{ эрг}.$$

Такова величина средней энергии светопоглощения бензольной молекулы, характеризующая ее способность к ассоциации в жидкой фазе при 20° С.

Сопоставление магнитной энергии $\overline{E}_м$ бензольного кольца, обусловливающей ассоциацию, с энергией светопоглощения $\overline{\Delta E}_с$, обусловленной ассоциацией, показывает отсутствие разницы в порядке их величины

$$\frac{\overline{E}_м}{\overline{\Delta E}_с} = \frac{5{,}6481 \cdot 10^{-13}}{6{,}32 \cdot 10^{-13}} = 0{,}89,$$

т. е. близко к единице. Сопоставление же энергии светопоглощения $\overline{\Delta E}$ бензольного кольца, обусловленной ассоциацией, с кинетической энергией

эплового движения бензольной молекулы $\overline{E}_к$, препятствующей ассоциаии, показывает разницу в один порядок

$$\frac{\overline{\Delta E}_c}{\overline{E}_к} = \frac{6{,}32 \cdot 10^{-13}}{6{,}07 \cdot 10^{-14}} = 10{,}4$$

[Д]есятикратное превосходство энергии светопоглощения как функции порядочивающего магнитного взаимодействия бензольных колец также видетельствует, что при 20° C, т. е. вдали от температуры кипения, ассоиация бензола осуществима.

Значения величин энергетических характеристик бензола сведены таблицу.

Мера	t° C			
	20			80,07
	$\overline{E}_м$	$\overline{\Delta E}_c$	$\overline{E}_к$	$E_{исп}$
эрг/1 молекулу	$5{,}6481 \cdot 10^{-13}$	$6{,}32 \cdot 10^{-13}$	$6{,}07 \cdot 10^{-14}$	$5{,}03 \cdot 10^{-13}$
ккал/моль	8,1342	9,1	0,883	7,25

ВЫВОДЫ

1. Подвергнуто обсуждению предположение об ассоциации бензола конденсированной (жидкой) фазе.

2. Высказаны соображения о магнитной природе ассоциации бензола конденсированной (жидкой) фазе в понятиях металлической модели олекулы.

3. Рассчитаны энергетические характеристики бензола.

4. Показано, что вдали от температуры кипения энергия теплового вижения бензольных молекул недостаточна для разрушения магнитных ссоциатов.

5. Показано согласование магнитной ассоциации бензола с его светооголощением.

Харьковский политехнический институт им. В. И. Ленина

Поступила 3. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Н. Павлов, ЖРФ-ХО, 48, 1008, 1175, 1728, 1916; 49, 304, 309, 311, 318, 1917.
2. R. Etvös, Ann. Phys., 27, 448, 1886.
3. S. Joung, Phil. Mag., 5s, 33, 153, 1892.
4. W. Ramsay, J. Shields, Zs. phys. Chem., 12, 433, 1893.
5. G. Bakker, Zs. phys. Chem., 21, 127, 1896.
6. P. Walden, Zs. phys. Chem., 65, 129, 1909.
7. В. Кистяковский, ЖРФ-ХО, 45, 782, 1913.
8. Н. Колосовский, ЖРФ-ХО, 49, 615, 1917.
9. Р. Креман, М. Пестемер, Зависимость между физическими свойствами и химическим строением, ГОНТИ, Л.—М., 1939, стр. 183.
10. Д. Партингтон, А. Раковский, Курс химической термодинамики; Химтехиздат, М.—Л., 1932, стр. 100.
11. Г. Льюис, М. Рендал, Химическая термодинамика; ГОНТИ, Л., 1936, стр. 103.
12. Б. Додж, Химическая термодинамика; ИИЛ, М., 1950, стр. 22.
13. Р. Веннер, Термохимические расчеты, ИИЛ, М., 1950, стр. 26.
14. В. Аносов, С. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1947, стр. 140, 174, 175.
15. Г. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов; ГОНТИ, М., 1938, стр.
16. A. Sklar, Journ. Chem. Phys., 5, 680, 1937.
17. Н. Адам, Физика и химия поверхностей; ГИТТЛ, М.—Л., 1947, стр. 210—215.
18. W. Herz, Zs. anorg. allg. Chem., 169, 173, 1928.

19. G. Briegleb, Zs. phys. Chem. (B), 14, 97, 1931; 16, 249, 1932.
20. П. Дебай, Г. Закк, Теория электрических свойств молекул, ОНТИ, Л.—М., 1936, стр. 51, 133.
21. K. Lauer, R. Oda, Ber., 69B; 141, 146, 851, 1936.
22. Ф. Ф. Чешко, Журн. физ. химии, 27, 157, 1953.
23. В. Плотников, ЖРФ-ХО, 45, 1529, 1916.
24. Э. Шацман, Вопросы космогонии, 3, 296, 1954.
25. A. Schlüter, L. Biermann, Проблемы современной физики, ИИЛ, М., т. 2, 1954, 163.
26. М. М. Волькенштейн, Строение и физические свойства молекул, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1955, стр. 125, 170, 186—194, 343—346, 536, 555, 560—563.
27. K. Nakamoto, Journ. Ann. Chem. Soc., 74, 390, 392, 1952.
28. М. Веселов, Элементарная квантовая теория атомов и молекул, ГИТТЛ, М., 1955, стр. 23, 148, 184.
29. Т. Рекашева, Журн. физ. химии, 29, 1404, 1955.
30. П. Ниггли, Стереохимия, ИИЛ, М., 1949, стр. 30, 33, 34, 156, 184, 218.
31. А. Китайгородский, Органическая кристаллохимия, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 8.
32. В. Веселовский, Химическая природа горючих ископаемых, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 101.
33. R. Le Févre, Dipole Moments, John Wiley, London—New York, 1953, стр. 13
34. А. Самойлович и Л. Коренблит, Усп. физ. наук, 57, 577, 1955.
35. Д. Шенберг, Сверхпроводимость, ИИЛ, М., 1955, стр. 34.
36. В. Говорков, Электрические и магнитные поля, Связьиздат, М., 1951, стр. 178.
37. В. Левич, Введение в статистическую физику, ГИТТЛ, М., 1954, стр. 69, 70, 73
38. Р. Фаулер и Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИИЛ, М., 1949, стр. 109.
39. И. Тамм, Основы теории электричества, ГИТТЛ, М., 1954, стр. 206, 217, 23[illegible] 237, 240, 268, 363, 371, 375, 376, 383, 601.
40. Б. Росси, Частицы больших энергий, ГИТТЛ, М., 1955, стр. 608.
41. В. Горди, В. Смит, Р. Трамбаруло, Радиоспектроскопия, ГИТТЛ, М., 1955, стр. 353.
42. Э. Шпольский, Атомная физика, ГИТТЛ, М.—Л., т. I, 305, 1949.
43. Landoldt-Börnstein, Phys. chem. Tabellen; Springer-verlag, Berlin, т. 2, 797, 1206, 1483, 1949.
44. В. Смайт, Электростатика и электродинамика, ИИЛ, М., 1954, стр. 275, 30[illegible]
45. Я. Дорфман, Магнитные свойства и строение вещества, ГИТТЛ, М., 1955, стр. 9.
46. А. Власов, Макроскопическая электродинамика, ГИТТЛ, М., 1955, стр. 12[illegible] 124.
47. Абрагам-Беккер, Теория электричества, ОНТИ, М., 1936, стр. 238.
48. С. Васильев, Журн. физ. химии, 29, 2018, 1955.
49. В. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд-во МГУ, 1953, стр. 264.
50. Bull. Soc. chem. Fr. № 11—12 (вклейка), 1953.
51. G. Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons, Reindold Publishing Corporation, New York, 1946, т. 3, 31.
52. A. Einstein, Ann. Phys., 19, 371, 1906.
53. M. Smoluchovski, Phys. Zs., 13, 1069, 1912; 14, 261, 1913.
54. Я. Френкель, Статистическая физика, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1948, стр. 227.
55. Л. Ландау и В. Лифшиц, Статистическая физика, ГИТТЛ, М., 1951, стр. 12, 99, 363, 379.
56. А. Тимирязев, Кинетическая теория материи, Учпедгиз, М., 1956, стр. 19[illegible]
57. Сб. физич. констант, ОНТИ, Л.—М., 1937, стр. 5.

ON THE ASSOCIATION OF BENZENE

F. F. Cheshko (Kharkov)

Summary

The assumption of the association of benzene in the condensed (liquid) phase has bee[n] discussed. It has been suggested in terms of the metallic model of molecules that the asso[-]ciation of benzene in the condensed phase is of magnetic character. A calculation has bee[n] made of the energy characteristics of benzene. It has been shown that remote from th[e] boiling point the thermal energy of the benzene molecule is insufficient to decompose th[e] magnetic associates. The magnetic association of benzene has been shown to accord wit[h] its light absorption.

ВЯЗКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКИХ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ И ИХ СВЯЗЬ СО СТРУКТУРОЙ ЖИДКОСТИ

Д. К. Белащенко

В чистых металлах ближний порядок определяется в основном коор-инационным числом и средним расстоянием между ближайшими соседя-и. В случае сплавов важную роль играет взаимное расположение атомов омпонентов. В случае твердых сплавов можно непосредственно опреде-ить тип решетки и степень корреляции при помощи рентгенографи-еского метода. В случае жидких сплавов этого сделать уже нельзя, так ак данные по рассеянию рентгеновых лучей в этом случае нельзя одно-начно истолковать.

Однако о корреляции в жидком сплаве можно судить, сопоставляя раз-ичные его физические свойства. В данной работе предпринята попытка змерить некоторые свойства жидких сплавов ряда двойных систем и на снований полученных данных определить наиболее вероятные характер-ые черты ближнего порядка в соответствующих жидкостях.

В качестве структурно-чувствительных свойств жидкости были выб-аны кинематическая вязкость и удельное электросопротивление.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема и принцип действия установки. Измерения указанных войств проводились на установке, схема которой показана на рис. 1. Примененный ами метод является совмещением метода измерения кинематической вязкости по за-уханию крутильных колебаний цилиндрического тигля с жидкостью, подвешенного а упругой нити [1], и метода измерения электропроводности по величине угла закру-ивания образца во вращающемся магнитном поле [2]. Установка позволяет определять язкость и электропроводность в процессе одного эксперимента.

Исследуемый сплав помещается в тигель *10* (рис. 1), укрепленный в специальной бойме *7*, согнутой из вольфрамовой проволоки (диаметром 1 *мм*). Обойма *7* подве-ена на упругой вольфрамовой нити *8* диаметром 0,1 *мм*. Верхний конец нити соеди-ен при помощи цангового зажима с молибденовым стержнем, впаянным в стеклянный лиф *9*. На обойме *7* укреплено сферическое зеркальце *11*, служащее для регистрации рутильных колебаний обоймы с тиглем.

Нагревательным элементом установки служит графитовая труба *5*, окруженная еплоизолирующим слоем сажи *2*. Ток подводится к трубе при помощи токоподводов 2. Температура измеряется Pt — PtRh термопарой или оптическим пирометром с ис-езающей нитью. Вся установка заполняется водородом.

Для определения электропроводности металла измеряется угол закручивания во ращающемся магнитном поле. Магнитное поле создается при помощи трех пар кату-ек *1*, питающихся от сети трехфазного тока. Для определения абсолютных величин лектропроводности была проведена градуировка по ртути. Электропроводность $\varkappa_{спл}$ ассчитывалась по формуле:

$$\varkappa_{спл}/\varkappa_{рт} = (\alpha - \alpha_0)_{спл}\,(\alpha - \alpha_0)_{рт}.$$

Здесь α_0—угол закручивания пустого тигля в обойме, α— угол закручивания об-азца в тигле, $\alpha_{рт}$—угол закручивания столбика ртути с той же высотой, что и у данного плава, в том же тигле и при той же силе тока в катушках статора. $\varkappa_{рт}$(электропровод-ость ртути) при 20°С взята из таблиц. Точность измерения $\varkappa$ при $\alpha \ll \alpha_0$ можно оценить $\pm 5\%$.

После измерения угла закручивания возбуждаются крутильные колебания тигля осредством периодического включения магнитного поля. По достижении определенной мплитуды колебаний (~150 *мм* по шкале при длине светового луча около 3 *м*) маг-итное поле выключается, и производится запись последовательных отклонений све-ового луча влево и вправо от положения равновесия. При расчете логарифмического

декремента учитывалось явление упругого последействия в нити подвеса, приводящее к обратимому сдвигу нулевой точки.

Расчет вязкости производился по формулам, выведенным в работе [1] для слабовязких жидкостей

$$\nu = \frac{1}{\pi\sigma^2}\left(\frac{I_0}{MR}\right)^2 \frac{\left(\delta - \frac{T}{T_0}\delta_0\right)^2}{T}; \ \sigma = 1 - \frac{3}{2}\frac{\delta}{2\pi} - \frac{3}{8}\left(\frac{\delta}{2\pi}\right)^2 - a + \frac{4R}{2H}\left(b - c\frac{\delta}{2\pi}\right).$$

Здесь ν — кинематическая вязкость, I_0— момент инерции подвесной системы с пустым тиглем, M — масса жидкости, R — радиус тигля, $2H$ — высота столбика жидкости, T — период крутильных колебаний, δ — логарифмический декремент затухания крутильных колебаний, a, b, c — табличные коэффициенты, T_0 — период колебаний с пустым тиглем.

Рис. 1. Схема установки для измерения вязкости и электропроводности жидких металлов. 1— катушка статора; 2 — теплоизоляция; 3, 4 — графитовые экраны; 5 — нагревательная труба (графит); 6 — грузик; 7 — подвеска; 8 — вольфрамовая проволока; 9 — стеклянный шлиф с впаянным молибденовым стержнем; 10 — тигель; 11 — сферическое зеркальце; 12 — токопроводы. Справа подвесная система. В середине схема впуска газа — вид по стрелке

Расчет ν ведется по методу последовательных приближений: сначала полагается $\sigma = 1$, отсюда определяется ν^*. Зная ν^*, находим δ и затем ν_1. Эту процедуру нужно продолжать, пока новое значение ν не окажется достаточно близким к предыдущему.

Приведенные выше формулы для определения ν выведены для того случая, когда верхний мениск жидкости в тигле неподвижен относительно тигля, для чего поверх образца закладывалась плавающая крышка из графита.

Ошибка измерения вязкости равнялась в наших измерениях примерно $\pm 4\%$. Из них 1,8% составляет систематическую ошибку всех экспериментов со сплавами одной системы.

Выбор двойных систем. При выборе объектов в основу был положен принцип соответствия между структурой и свойствами жидкости, с одной стороны, и типом диаграммы состояния—с другой. Из систем с неограниченной растворимостью в твердом состоянии была выбрана система Fe—Ni. Она представляет интерес в связи с тем, что в ней при содержании никеля от 0 до 40% обнаружена метастабильная кристаллизация, если капли жидкости достаточно малы [3].

Из числа систем, компоненты которых близки по своим свойствам, была исследована система Sb — Sn. В твердых сплавах Sb —Sn присутствуют две промежуточные фазы; жидкие олово и сурьма смешиваются с заметным выделением тепла (~1,1 ккал/г-ат). Представляло интерес выяснить, будут ли свойства жидких сплавов такой системы сильно отличаться от свойств идеальных растворов.

В качестве систем с интерметаллическими и электронными соединениями были выбраны Cd — Sb, Cd— Cu и Bi— Tl.

В системе Cd — Sb существует интерметаллическое соединение CdSb, характеризующееся довольно плоским максимумом на кривой ликвидуса. Однако сплавы Cd—Sb интересны ввиду их особенности кристаллизоваться с переохлаждением, причем вместо соединения CdSb кристаллизуется соединение Cd_3Sb_2.

В системе Cd — Cu существует несколько промежуточных фаз, из которых элект

онному соединению Cd_8Cu_5 (δ-фаза) соответствует плоский максимум на кривой ликвидуса. Теплота смешения сплавов Cd — Cu близка к нулю, однако изменение энтропии ри смешении сильно отличается от своего значения при образовании идеального раствора. Эта система исследовалась нами лишь в области концентраций 0,55 ат. % Cu связи с высоким давлением пара кадмия при повышенных температурах.

Система Bi — Tl весьма интересна ввиду наличия двух максимумов на кривой ликвидуса. Другая причина выбора этой системы — склонность сплавов Bi — Tl к реохлаждению.

На основании этих же соображений была выбрана система Pb — Tl.

Исходные материалы и приготовление образцов. работе использовались спектрально чистые олово и свинец, сурьма со следами железа, дмий со следами меди, таллий со следами меди и серебра, висмут со следами меди, ектролитические медь, железо и никель.

Образцы чистых металлов, кроме меди, сурьмы, железа и никеля, и сплавов, кроме лавов железа с никелем, приготовлялись путем совместного сплавления в атмосфере дорода и последующей фильтрации (под давлением) через пористые стеклянные фильы, что позволяло удалить нерастворимые примеси.

Свойства жидких сплавов системы олово — урьма. В области температур до 900° C были исследованы сплавы содержанием сурьмы 0; 27,2; 36,4; 43,3; 55,5 и 66,3 ат. %. Опыты проволись в цилиндрических графитовых тиглях с внутренним диаметром 2 *мм*.

Температурная зависимость вязкости хорошо описывается формулой

$$\nu = \nu_0 e^{E/RT}.$$

Изотермы вязкости и электросопротивления жидких сплавов Sb и представляют волнообразные кривые, имеющие седловину в области нцентраций 35—65 ат. % Sn. Энергия активации E в зависимости от става обнаруживает небольшой максимум в области 50—60% Sn.

Форма изотерм вязкости и электросопротивления жидких сплавов стемы Sb — Sn позволяет предположить, что атомное размещение данных жидкостях отличается от беспорядочного. На это указывает кже низкое значение изменения энтропии при смешении [— 3,85 $(N_1 \lg N_1 + N_2 \lg N_2)$ вместо — 4,57 $(N_1 \lg N_1 + N_2 \lg N_2)$ для идеального створа] и положительный тепловой эффект при смешении жидких компонентов [4]. Однако, как показали измерения диамагнитной восприимвости [5], межионное взаимодействие не приводит к возникновению аких-либо «молекул» или «квазимолекул» ни в жидком, ни в твердом стоянии.

Свойства жидких сплавов системы кадмий — урьма. Сплавы с содержанием кадмия 100; 78; 58; 48; 37,6 и 17, вес. % были исследованы при температурах до ~700° C. Вследствие испареия кадмия из расплава концентрация его к концу опыта уменьшалась на –2,5%. Изменение высоты и массы образцов учитывалось при расчетах. лав с 58% Cd после опыта был подвергнут повторной фильтрации и овь исследовался. Его вязкости в обоих случаях совпали в пределах шибки опыта.

Изотермы кинематической вязкости ν приведены на рис. 2. Линии зависимости lg ν от $1/T$ для исследованных сплавов приблизительно прямонейны лишь для сплавов с 78, 48 и 17,93 вес. % Cd. В остальных слуях эта зависимость представляется кривой, провисающей к оси $1/T$. Из клона высокотемпературных участков прямых lg ν — $1/T$ вычислялась ергия активации вязкого течения E.

Из рис. 2 видно, что изотермы вязкости имеют при 40—50 ат. % Sb ксимум, резко выраженный при 450—550° C и постепенно сглаживаюийся при повышении температуры до 650° C. При высоких температурах ксимум находится при составе около 50 ат. % Sb, а при понижении ее 450° C (при приближении к области, где жидкость переохлаждена) ещается к составу ~40 ат. % Sb, т. е. к концентрации, соответствующей

неустойчивому соединению Cd_3Sb_2. Энергия активации также имеет максимум при ~50% Sb.

Если же рассчитать E для температур ниже 500—550° С, то максимум сдвигается к составу 40% Sb. При содержании Sb от 0 до 40 ат. % температурный коэффициент сопротивления положителен, при ~50 % Sb он в среднем равен нулю, при ~60%Sb — отрицателен, а у сплава с 80% Sb при повышении температуры меняет знак с минуса на плюс.

Поведение каждого из исследованных свойств характерно для систем с плавящимся без разложения интерметаллическим соединением. Атомное размещение в жидких сплавах таких систем сильно отличается от беспорядочного. В частности, изменение энтропии при смешении для сплавов Cd — Sb, при 500°С имеет в зависимости от состава седловидную форму [6]; максимумы лежат при 30 и 80% Cd. Диамагнитная восприимчивость при 680° С имеет точку поворота около 50 ат. % [5].

Все эти данные позволяют считать, что после плавления сплавов, близких к 50 ат. %, в жидкой фазе продолжает сохраняться в какой-то мере решетка соединения CdSb; некоторое количество валентных электронов не поступает в электронный газ. При повышении температуры остатки решетки CdSb разрушаются. Частичное разложение CdSb происходит уже в самом процессе плавления, вследстви чего у всех сплавов, кроме сплава с 20 ат. % Sb, сопротивление при плавлении уменьшается. При больших содержаниях Sb это уменьшени связано с аномальными свойствами сурьмы. Корреляция в сплавах Cd — Sb заметна до температур ~ 600° С (рис. 2).

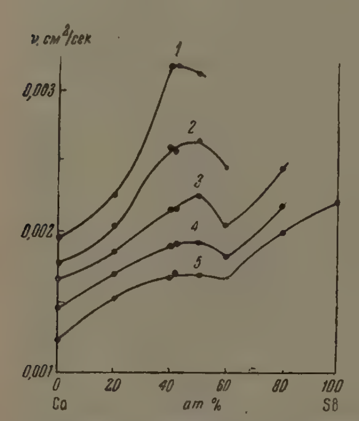


Рис. 2. Изотермы вязкости жидких сплавов кадмия с сурьмой: *1* — при 450, *2* — при 500; *3* — при 550; *4* — при 600; *5* — при 650° С

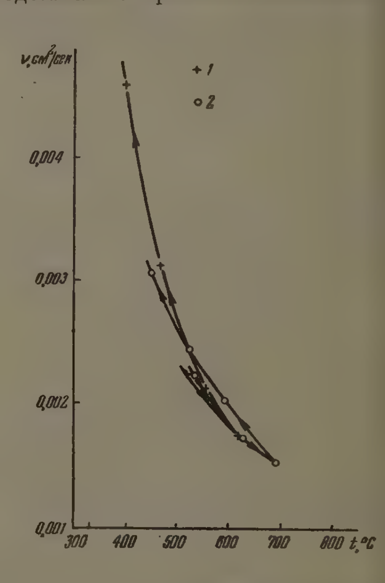


Рис. 3. Вязкость жидких сплавов кадмия с сурьмой: *1* — 40 ат.% Sb, *2* — 50 ат.%Sb

Из приведенных данных можно сделать вывод, что состояние жидки сплавов системы Cd — Sb при охлаждении отлично от состояния этих ж сплавов при предшествующем нагревании. Сдвиг максимумов вязкост и энергии активации вязкого течения при охлаждении расплава от 5 к 40 ат. % Sb указывает на то, что в самой жидкости происходят взаимны перегруппировки частиц, приводящие в дальнейшем к кристаллизаци метастабильного соединения Cd_3Sb_2 вместо стабильного CdSb. С этим ут верждением согласуется заметный гистерезис вязкости сплава с 50 ат. %

b и, в меньшей степени, сплава с 40 ат.% Sb (рис. 3): при охлаждении язкость проходит несколько выше, чем при нагревании. Электросопротивление меняется в зависимости от температуры также с небольшим гисерезисом.

Приведенные результаты по системе Cd — Sb свидетельствуют о том, что в жидкости могут, по-видимому, существовать состояния, термодинамически неустойчивые по отношению к стабильному состоянию данной жидкости. Переход одного состояния в другое требует в системе Cd — Sb времени во всяком случае порядка длительности эксперимента в наших условиях (около часа).

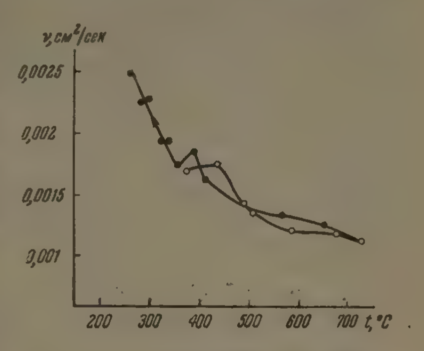


Рис. 4. Вязкость жидкого таллия

Свойства жидких сплавов системы висмут—таллий. О строении жидких сплавов висмута с таллием, как и других систем, трудно судить на основании их термодинамических свойств. Изменение энтропии при смешении жидких компонентов почти точно равно своему значению при образовании идеального раствора. Однако процесс смещения идет с заметным выделением тепла ($\sim$ 1,3 *ккал/г-атом* при 480° С и 60% Tl [7]); теплота смешения в жидкой фазе значительно больше, чем теплота образования твердых сплавов.

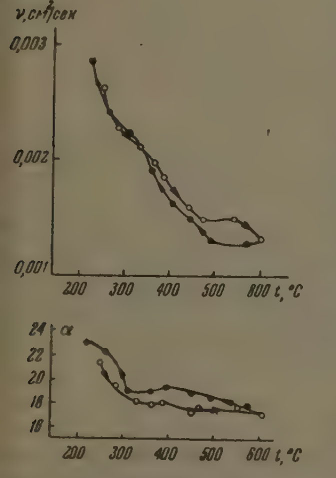


Рис. 5. Вязкость ν и угол закручивания во вращающемся магнитном поле α (относительные единицы) сплава висмута с 72% таллия

Было исследовано пять сплавов с содержанием таллия 21; 38; 55,5; 72 и 89 ат.% и чистый таллий. С каждым сплавом было проведено несколько опытов в одном и том же тигле (использовались кварцевые тигли с внутренним диаметром 9,3 *мм*). Все образцы затвердевали с переохлаждением ($\sim$20—40° С). Выяснилось, что у чистого таллия имеют место аномалии вязкости, которые обнаруживаются также и у сплавов его с висмутом. Характерные кривые для таллия и сплава с 72% Tl приведены на рис. 4 и 5.

Зависимость вязкости таллия от температуры (рис. 4) имеет две особенности: небольшой максимум в области 350—450° С и перегиб при 600—650° С. Эти особенности воспроизводятся при охлаждении образца. Электропроводность сплавов при охлаждении, как правило, выше, чем при нагреве. При увеличении содержания висмута аномалия при 350—400° С постепенно сглаживается и становится незаметной у сплава с 21% Tl. Аномалиям вязкости сопутствует аномальный знак температурного коэффициента сопротивления. Вторая аномалия при 500—600° С незаметна уже в сплавах с 55,5% и с меньшим содержанием таллия. В сплавах с 72 и 89% Tl она приобретает любопытную форму: при нагреве свыше 500° С и при обратном охлаждении график зависимости вязкости от температуры образует петлю (рис. 5); электропроводность при охлаждении идет выше, чем при нагреве. Вязкость сплавов этой системы не подчиняется экспоненциальной формуле.

Зависимость свойств от времени обнаружена лишь в области петли. При выдержке сплава с 72% Tl при 650—670° С обнаружено уменьшение вязкости и значительный рост электропроводности. Процесс носит асимптотический характер (время релаксации около часа).

Затем сплав был медленно охлажден до 337°, медленно нагрет до 630° С и опять медленно охлажден. При этих процедурах никаких аномалий при 500—600° С уже не было замечено.

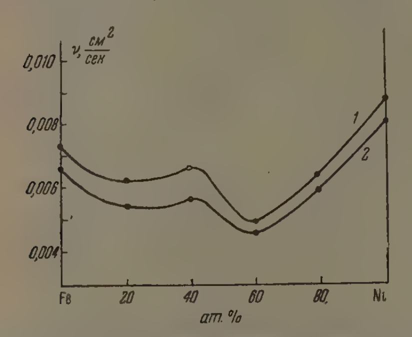


Рис. 6. Изотермы вязкости жидких сплавов железа с никелем: *1* — при 1550; *2* — при 1600°С

Можно предположить, что в жидком таллии при 350—400° С идет процесс изменения ближнего порядка, сопровождающийся относительным увеличением вязкости и электропроводности при нагреве и обратными явлениями при охлаждении. Присутствие второго компонента не оказывает, по-видимому, существенного влияния на этот процесс. Установить с определенностью физическую природу этого процесса на основании имеющихся данных нельзя. Можно предполагать, что он связан с изменением электронных состояний иона таллия.

На процессы, идущие в сплавах висмута с таллием при 500—600° С, влияют температура и время. Природа аномалий в чистом таллии при 500—600° С также пока не ясна.

Уменьшение электросопротивления сплавов с 30—50% Tl при нагреве от 400 до 600° С позволяет считать, что в жидкости вплоть до этих температур продолжает существовать заметная корреляция.

С в о й с т в а ж и д к и х с п л а в о в с и с т е м ы с в и н е ц — т а л л и й. В этой системе были исследованы свинец и четыре сплава с содержанием 20, 40, 60 и 80 ат. % Tl. Все сплавы затвердевали со значительным переохлаждением (~25—40° С).

В сплавах с 20, 40 и 80 ат. % Tl имеет место гистерезис вязкости: при охлаждении вязкость идет ниже, чем при нагреве. Температурная зависимость вязкости, как и в системе Bi — Tl, не подчиняется экспоненциальной формуле. Изотермы вязкости, построенные по значениям ее при охлаждении, имеют плавный ход, приближаясь при росте температуры к прямой линии. Форма изотерм напоминает кривую ликвидуса с учетом перехолаждения.

Из рассмотрения свойств жидких сплавов свинца с таллием можно заключить, что состояние этих сплавов близко к идеальному. На это указывают и термодинамические данные [4]: небольшая величина теплоты смешения и близкое к идеальной величине изменение энтропии при смешении компонентов.

С в о й с т в а ж и д к и х с п л а в о в с и с т е м ы ж е л е з о — н и к е л ь. Сплавы железа с никелем изготовлялись сплавлением электролитических металлов в атмосфере водорода. Опыты проводились в алундовых тиглях. Было исследовано шесть образцов с содержанием железа 0; 19,97; 39,7; 60,5; 80 и 100 вес. %. Все образцы затвердевали с переохлаждением от 50° С (чистые компоненты) до ~120° (60% Ni). Измерения проводились в процессе охлаждения сплавов от ~1700° С.

На рис. 6 приведены изотермы кинематической вязкости сплавов Fe — Ni.

Анализируя кривые, представленные на рис. 6, и данные по электросопротивлению, можно заключить, что в жидких сплавах железа с никелем заметна корреляция; она, по-видимому, оказывает влияние на свой-

ства в основном в области 30—50 вес. % Ni (максимум вязкости и перегиб на изотерме удельного сопротивления). Можно дать объяснение максимума вязкости при 40% Ni, имея в виду обнаруженный в работе [3] факт метастабильной кристаллизации сплавов с содержанием никеля от 0 до 32%. Частички сплавов диаметром от 3 до 30 μ после кристаллизации содержат свободную от структурных напряжений объемноцентрированную кубическую α-фазу. Рост вязкости в области от 20 до 40% Ni связан, по-видимому, с переходом структуры жидкости от α- к γ-подобной, что можно объяснить повышением плотности упаковки и увеличением вязкости. При дальнейшем увеличении содержания никеля тип ближнего порядка может не меняться; остается

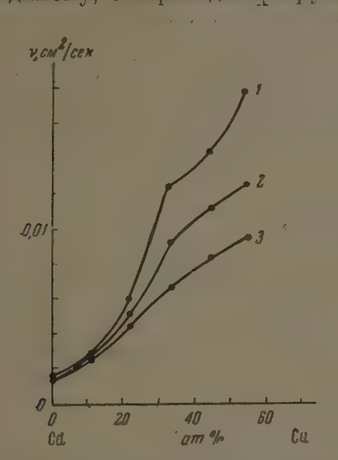


Рис. 7. Изотермы вязкости жидких сплавов кадмия с медью: *1* — при 550, *2* — при 600 и *3* — при 650°C

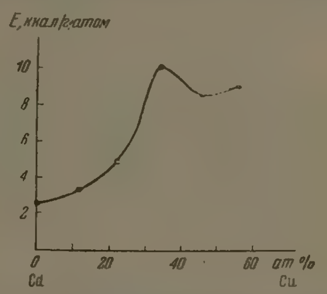


Рис. 8. Энергия активации вязкого течения жидких сплавов кадмия с медью

лишь чисто концентрационное изменение вязкости.

Свойства жидких сплавов системы кадмий — медь. Было исследовано пять сплавов кадмия с медью с содержанием 11,3; 22,4; 33,6; 45,2 и 55,7 ат.%. Cu. Так же как и в системе Cd — Sb, в процессе эксперимента происходило испарение кадмия, которое было учтено при расчете вязкости и электросопротивления. Опыты проводились в графитовых тиглях с внутренним диаметром ~10 *мм*.

Изотермы кинематической вязкости представлены на рис. 7. Температурная зависимость вязкости сплавов кадмия с медью хорошо описывается формулой

$$\nu = \nu_0 e^{E/RT}.$$

На рис. 8 представлена зависимость энергии активации вязкого течения от состава.

Как видно из приведенных данных, монотонность изменения свойств жидких сплавов Cd — Cu при изменении состава нарушается в области концентраций 30— 40 ат. % Cu, т. е. в области, соответствующей электронному соединению Cd_8Cu_5 (δ-фаза). Аналогичные нашим результаты по электропроводности в данной системе были получены ранее в работе [8]. Авторы [8] объяснили максимум электросопротивления при 30—40 ат.% Cu тем, что при 600—700° С в сплаве присутствуют молекулы Cd_3Cu_2, которые диссоциируют при повышении температуры.

Более убедительным кажется иное объяснение. Как известно, в твердом состоянии фазы, соответствующие электронным соединениям типа γ-латуни, имеют обычно максимальную для данной двойной системы теплоту образования. По-видимому, можно считать, что после плавления электрон-

ных соединений (в особенности, с решеткой типа γ-латуни) в жидкости сохраняется ближний порядок, свойственный структуре соответствующей фазы. Остатки этого порядка могут сохраняться при нагреве на сотни градусов выше температуры ликвидуса. Можно также утверждать, что фактором, определяющим свойства рассматриваемых жидких сплавов, является концентрация валентных электронов.

Предположение о слабом разрушении структуры γ-латуни при плавлении в системе Cd—Cu подтверждается высокими значениями вязкости и энергии активации вязкого течения; кроме того, изменение энтропии при смешении жидких компонентов аномально мало [4]. О дальнейшем разрушении структуры γ-латуни при нагревании свидетельствует уменьшение при этом удельного сопротивления сплавов.

Дополнительные данные о строении жидких сплавов Cd—Cu может дать исследование изменения свободной энергии при активации вязкого течения $F_{\text{вязк}}$. Согласно Эйрингу [9],

$$F_{\text{вязк}} = RT \ln \frac{M\nu}{Nh},$$

где M — молекулярный вес, ν — кинематическая вязкость, N — число Авогадро, h — постоянная Планка.

Для качественной характеристики можно рассчитать $F_{\text{вязк}}$ для исследованной серии сплавов, принимая за M средневзвешенный атомный вес. В случае системы Cd — Cu зависимость $F_{\text{вязк}}$ от состава изображается двумя прямыми, пересекающимися при ~37 ат. % Cu, т. е. как раз над δ-фазой. Это обстоятельство указывает, по-видимому, на то, что и в жидком состоянии может происходить более или менее резкое изменение некоторых свойств при достижении определенной электронной концентрации.

ВЫВОДЫ

1. Установлено явление гистерезиса вязкости и электросопротивления жидких сплавов систем Cd — Sb, Pb — Tl и Bi — Tl. Сплавы систем Sb — Sn и Cd — Cu не обнаруживают гистерезиса указанных свойств.

2. Обнаружено заметное влияние корреляции на свойства исследованных систем. Замечена тенденция к появлению аномалий по мере удаления состояния сплавов от идеальности (в нашем случае в последовательности Pb — Tl → Sb — Sn → Fe — Ni → Bi — Tl → Cd — Sb → Cd — Cu). Установление более определенных соотношений между кинетическими и термодинамическими свойствами жидких сплавов представляется сейчас затруднительным.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступила
18. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Г. Швидковский, Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов, ГИТТЛ, Москва, 1955.
2. А. Р. Регель, Журн. техн. физики, 18, 1511, 1948.
3. Chech, Journ. Metals, 8, 585, 1956.
4. О. Кубашевский и Э. Эванс, Теормохимия в металлургии, ИИЛ, Москва, 1954.
5. K. Honda, H. Endo, Journ. Metals, 37, 37, 1927.
6. J. F. Elliott, J. Chipman, Trans. Farad. Soc., 47, 138, 1951.
7. F. Weibke, O. Kubaschewski, Termochemie der Legierungen, Berlin, 1943.
8. K. Bornemann, K. Wagenmann, Ferrum, 11, 289, 1913/14.
9. С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, ИИЛ, М., 1948

; VISCOUS AND ELECTRICAL PROPERTIES OF LIQUID BINARY ALLOYS AND THEIR RELATION TO THE STRUCTURE OF THE LIQUID

D. K. Belashchenko *(Moscow)*

Summary

From viscosity and electroresistivity studies it was found that liquid alloys of the ems Cd—Sb, Pb—Tl and Bi — Tl show hysteresis of these properties. Alloys of ystems Sb — Sn and Cd — Cu do not possesss such hysteresis. These findings may be lated with the fact that the first three systems supercool whereas the latter do not. lently the main reason for this effect is the rebuilding of structure in the liquid in ection with the disappearance of far range order during melting. Whereas in the system – Sb the rebuilding consists of a transition from the structure CdSb and Cd_3Sb_2, e systems containing thallium hysteresis effects are evidently associated with anoma- n the pure thallium, itself. This explains the fact that the heats of mixing of a num- of systems with thallium are higher in the liquid phase than in the solid (e. g. in the ems Hg — Tl and Bi — Tl).

The effect of correlation on the properties is also noticeable in the other systems in- igated. However, there is a marked tendency for the appearance of anomalies as the rs recede from the ideal state (in our case in accordance with the series Pb—Tl→ — Sn→Fe — Ni→Bi—Tl→Cd—Sb→Cd—Cu). At present it is difficult to establish e definite relations between the kinetic and thermodynamic properties of liquid alloys.

ТЕПЛОЕМКОСТИ ВОЛЬФРАМАТОВ СВИНЦА И КАДМИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Л. А. Жаркова и Т. Н. Резужина

В настоящей работе приведены данные для средней удельной тепл емкости в температурном интервале 800—20° С.

Для измерения теплоемкости применялись вольфраматы свинца и кадмия, по. ченные осаждением раствора вольфрамата калия эквивалентным количеством ацет свинца или соответственно сульфата кадмия. Исходные соли предварительно очи лись перекристаллизацией. Осадки тщательно промывались, сушились и затем п каливались на воздухе при 800—900° С. Для анализа навеска вольфрамата разла лась продолжительным кипячением в смеси HNO_3+ HCl; при этом свинец и кадм переходили в раствор, а вольфрам осаждался в виде WO_3. Для полноты осаждени ходе анализа добавлялся цинхонин. Свинец и кадмий определялись в виде сульфат (Анализ проводился по Гиллебранду и Ленделю [1].)

Теплоемкость определялась методом смешения в массивном калор метре. Описание установки приведено в [2].

Калориметром являлся медный блок (вес — 3,6 *кг*) цилиндрической формы с п точенным в нем конусообразным углублением для введения ампулы с исследуем веществом. Калориметр подвешен на трех нитях к крышке латунной оболочки, сое ненной с ее корпусом при помощи винтов, с резиновой прокладкой между фланца (зазор между стенками блока и оболочки около 20 *мм*). Оболочка погружена в тер стат емкостью 150 *л*, наполненный водой, температура которой поддерживалась р ной 20° С$\pm$ 0,005°. Температура калориметра измерялась платиновым термометр сопротивления, навитым на внешней поверхности калориметра. Сопротивление т мометра измерялось термометрическим мостом, схема которого приведена в [2]. Ч ствительность гальванометра в измерительной схеме позволяла при силе тока в тер метре 0,005А производить измерение сопротивления термометра с точностью $\pm$0,0001 что отвечает изменению температуры калориметра на $\pm$ 0,001°. Необходимость пр варительной градуировки термометра и калибрования термометрического моста и лючалась экспериментальной градуировкой калориметра. Для этой цели в калорим ре имелся нагреватель — константановая проволока, навитая на медный стерж (изоляция — бакелит), вплавленный легкоплавким сплавом в специальное углуб ние, проточенное в теле калориметра. Количество электрической энергии, поданно нагреватель, измерялось по обычной компенсационной схеме и выражалось соглас принятой в СССР стандартизации в двадцатиградусных калориях. Время подачи то определялось с точностью $\pm$ 0,003 сек. печатающим хронографом.

Опыты, проведенные в широком интервале изменений температуры (от 0,5 до 4, показали независимость получаемого теплового значения калориметра от величи подъема температуры.

Исследуемое вещество помещалось в платиновую ампулу и нагревалось в эле рической вертикальной трубчатой печи, расположенной над калориметром. Темпе тура печи автоматически поддерживалась постоянной с точностью $\pm$ 0,1°. Темпе тура ампулы определялась по э. д. с. платина-платинородиевой термопары, рабоч спай которой касался стенки ампулы в печи, а побочный находился в термостате п 20°С.

Э. д. с. термопары измерялась на потенциометре ППТН 1 кл. с точност $\pm$ 0,0001. Ампула удерживалась в печи на тонкой нихромовой проволоке, дру конец которой перекидывался через два блока и закреплялся пружинным зажимом начале главного периода опыта зажим открывался и ампула свободно падала в ка риметр. Теплоемкость соли определялась по разности между количеством тепла, в сенным в калориметр нагретой пустой ампулой, и ампулой, наполненной солью, прич опыты с пустой и наполненной ампулами делались в одинаковых условиях.

Калориметрический опыт проводился обычным путем. Температура термоста во всех опытах равнялась 20° С. Начальная температура калориметра предварите

м нагреванием его или охлаждением выбиралась так, чтобы по возможности умень-ть величину поправки на теплообмен калориметра со средой. Поправка эта, не вышающая 2—3% от общего теплового эффекта, вводилась по формуле Реньо—аундлера — Усова.

Воспроизводимость параллельных опытов была 0,05—0,2%. Для про-рки абсолютной точности измерений, которые позволяла получать наша тановка, измерялась средняя теплоемкость KCl и KBr. Измерениям их плоемкости посвящен ряд работ, однако данные различных авторов льно отличаются друг от друга. Наиболее надежные значения приведены 3]. Для этих солей в интервале 660—20° С опытные данные для сред-й удельной теплоемкости, полученные с точностью до 0,1—0,2%, охваты-ются уравнениями

$$\bar{C}_p = 0{,}1612 + 3{,}21 \cdot 10^{-5}\, t \quad \text{для KCl}$$

$$\bar{C}_p = 0{,}1012 + 1{,}94 \cdot 10^{-5}\, t \quad \text{для KBr},$$

куда $\bar{C}^{574-20^\circ}_{p,\, KCl} = 0{,}1796$ *кал/г·град*, а $\bar{C}^{562-20^\circ}_{p,\, KBr} = 0{,}1130$ *кал/г·град*. Наши нные в этих же температурных интервалах для KCl и KBr соответственно вны 0,1800 и 0,1131 *кал/г·град*, т. е. с точностью $\pm 0{,}2\%$ совпадают данными [3].

Полученные данные по средней удельной теплоемкости вольфраматов нца и кадмия представлены в таблице.

Средняя удельная теплоемкость вольфраматов свинца и кадмия

еска вольфра-мата, г	Температурный интервал, °K	$\bar{C}_p$ кал/г·град (из опыта)	$\bar{C}_p$ кал/г·град [вычисл. по уравнению (1)]	Расхождение, %
		$Pb(WO_4)$		
13,1697	694,2—293,2	0,07286±0,10 %	0,07284	+0,03
13,1697	785,3—293,2	0,07382±0,07 %	0,07378	+0,05
13,1697	873,8—293,2	0,07469±0,06 %	0,07470	—0,01
13,1697	1042,5—293,2	0,07643±0,10 %	0,07644	—0,01
19,3053	710,2—293,2	0,07296±0,07 %	0,07300	—0,05
19,3053	1012,4—293,2	0,07614±0,08 %	0,07613	+0,01
		$CdWO_4$		
14,2196	698,4—293,2	0,09086±0,15 %	0,09083	+0,04
14,2196	822,8—293,2	0,09343±0,07 %	0,09320	—0,2
14,1615	1064,0—293,2	0,09788±0,03 %	0,09780	+0,08
16,4867	636,0—293,2	0,08959±0,01 %	0,08965	—0,07
16,4867	992,4—293,2	0,09622±0,13 %	0,09643	—0,2

В исследованном интервале температур они охватываются уравнениями

$$\bar{C}_{p,\, PbWO_4} = 0{,}06566 + 1{,}034 \cdot 10^{-5}\, T \quad (\text{точность } \pm 0{,}03\%);$$
$$\bar{C}_{p,\, CdWO_4} = 0{,}07754 + 1{,}9041 \cdot 10^{-5}\, T \quad (\text{точность } \pm 0{,}10\%), \qquad (1)$$

$\bar{C}_p$ — средняя удельная теплоемкость в исследованном интервале тем-ратур, а T — абсолютная температура. Истинные теплоемкости C_p льфраматов свинца и кадмия, вычисленные по формуле $C_p\,(T_2 - T_1) = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$, могут быть выражены уравнениями

$$C_{p,\, PbWO_4}\; 0{,}06263 + 2{,}068 \cdot 10^{-5}\, T;$$
$$C_{p,\, CdWO_4}\; 0{,}07195 + 3{,}8082 \cdot 10^{-5}\, T.$$

Авторы благодарны проф. С. М. Скуратову за ряд ценных указани
использованных ими при монтаже установки и выполнении настоящ
работы.

ВЫВОДЫ

Методом массивного калориметра в интервале 800—20°С измере
средние теплоемкости вольфраматов свинца и кадмия и даны уравнен
для вычисления средней и истинной теплоемкости этих солей.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
18.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Гиллебранд и Г. Э. Лендель. Практическое руководство по
органическому анализу, ОНТИ, М., 1935.
2. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, Изд-во МГУ, 1954.
3. С. М. Скуратов и С. А. Лапушкин, Журн. общ. химии, 21, 2217, 19

THE HEAT CAPACITIES OF LEAD AND CADMIUM TUNGSTATES AT HIGH TEMPERATURES

L. A. Zharkova **and** ***T. N. Rezukhina*** ***(Moscow)***

Summary

The mean heat capacities of lead and cadmium tungstates have been measured o
the temperature ranges 636.0—293.2°A to 1064.0—293.2°A by means of a massive
lorimeter and equations have been given for calculating the mean and the true heat
pacities of these salts.

ЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ

IV. ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОТЕНЦИАЛА КАТОДА В ПРОЦЕССЕ ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ

Ю. М. Полукаров и К. М. Горбунова

При исследовании механизма электроосаждения сплавов и особенно зможностей возникновения на катоде той или иной фазы существенно жными оказываются данные о потенциале катода и характере его изме-ния в течение процесса.

Изменения потенциала катода в процессе соосаждения двух металлов ервую очередь являются следствием изменений состава раствора вбли-катода в результате неодинакового потребления ионов различного сор-при образовании сплава, ибо, как правило, соотношения компонентов сплаве и в растворе не совпадают. Процесс осложняется явлениями сорбции, зависящей от потенциала катода и его природы, а также явлё-ями диффузии составных частей раствора к месту их потребления. жно ожидать, что отмеченный сложный характер процесса, протекаю-го на катоде, должен привести к изменениям его потенциала во времени, еющим односторонне направленный или периодический характер.

В ряде работ отмечалось наличие периодических колебаний потенциала года, сопровождающих процесс совместного осаждения двух металлов; нако вопрос об их природе, непосредственно связанный с решением проса о том, происходит ли процесс разряда ионов металлов одновре-нно, или путем периодического чередования, остается до сих пор откры-м.

Большое значение для понимания механизма явлений, протекающих катоде в процессе образования сплава, имеют также данные, характе-зующие изменение потенциала в первый момент после включения тока.

Исследованием потенциала электрода с целью выяснения механизма ектрохимических реакций занималось довольно много исследователей. нако материалы этих работ не всегда позволяют сделать определенные воды о природе процессов, вызывающих изменения потенциала като-в процессе электролиза. В настоящей статье мы ограничимся рассмотре-ем лишь тех работ, в которых исследовались изменения потенциала процессе электроосаждения сплавов.

Мейер и Филлипс [1] изучали изменение потенциала в процессе электроосаждения лавов меди с кадмием и меди со свинцом. Изменения потенциала отмечались само-истрирующим милливольтметром. Ими было обнаружено, что при совместном осаж-ии меди со свинцом и меди с кадмием потенциал периодически менялся. Наблюдав-еся отклонения доходили до 50 mV и имели период колебания около 6 мин. Ф. Михалев [2] наблюдал самопроизвольные изменения силы тока и потенциала осаждении сплава кадмия с цинком. Измерение потенциала катода производи-ь потенциометрически. Самопроизвольные колебания потенциала наблюдались только рисутствии добавок кофеина и декстрина. В случае добавки декстрина к сернокислой не наблюдались колебания силы тока в пределах 1 mA, а потенциала в пределах V. Приблизительно такие же колебания наблюдались в случае добавления к раствору феина. В присутствии желатины или пептона никаких колебаний обнаружено не ло. Автор отмечает, что наилучшие по своему виду осадки получались именно в тех чаях, когда имели место самопроизвольные изменения потенциала катода. Эти коле-ия автор объяснил сменяющими друг друга процессамz разряда ионов цинка и ов кадмия. Изменения потенциала катода в процессе выделения кадмия с цинком из творов их сернокислых солей с добавкой 3% декстрина изучались А. Т. Ваграмяном

[3]. Автор применил автоматическую запись потенциала катода. Сила тока в цепи, в отличие о предыдущей работы, поддерживалась постоянной. Им был получен ряд кривых, анализ которых привел автора к заключению о том, что возникновение периодических колебаний связано с изменениями величины растущей поверхности в процессе электролиза.

Настоящее исследование ставилось с целью выявления зависимости характера изменения потенциала катода от фазового строения образующегося сплава (непрерывный ряд твердых растворов, несколько твердых растворов, образование химического соединения или эвтектическая смесь). Основное внимание было обращено на решение вопроса о том, протекает ли разряд ионов обоих металлов одновременно или последовательно и в какой мере тип возникающей структуры осадка связан с электрохимическими характеристиками процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для регистрации изменений потенциала катода был применен шлейфовый осциллограф с усилителем постоянного тока. Общая схема для регистрации колебаний изображена на рис. 1.

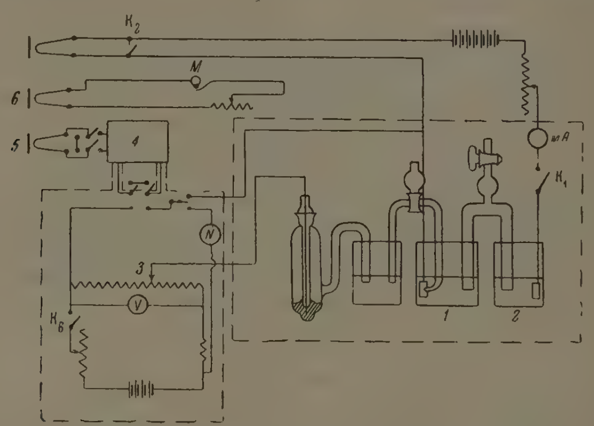


Рис. 1. Принципиальная схема установки для регистрации потенциала катода в процессе осаждения сплава

Катод *1* и анод *2* во избежание влияния продуктов, образующихся у анода, особенно в случае нерастворимых анодов, помещались в различные сосуды, соединенные сифоном. Потенциал катода определялся по отношению к насыщенному каломельному электроду. В том случае, когда работа велась с растворами солей серебра или ртути, в цепь добавочно включался промежуточный сосуд с раствором азотнокислого калия. Электродвижущая сила элемента катод—каломельный электрод подавалась на вход усилителя постоянного тока. Избыток напряжения компенсировался встречной э. д. с., которая снималась с потенциометра *3*. В качестве нуль-инструмента служил микроамперметр, включенный на выходе усилителя. Усилитель *4* вместе со шлейфом обеспечивал чувствительность 1mV на 1 *мм* на ленте осциллографа. Сопротивление входа усилителя $4 \cdot 10^6 \Omega$. Для предохранения шлейфа *5* от перегрузки использовалось реле максимального тока. Шлейф *6* использовался для регистрации времени на ленте осциллографа. Скорость движения ленты могла меняться от 10 до 6000 *см/мин*.

В настоящей статье приводятся данные, характеризующие процесс электрокристаллизации сплавов серебро — ртуть и серебро — кадмий.

Совместный разряд ионов серебра и ртути. Первоначально нами была исследована система серебро — ртуть, представлявшая интерес ввиду того, что близость потенциалов выделения этих металлов не потребовала применения добавочных мер для их сближения

давало возможность получить электролитическую ванну для получе- сплава без добавок комплексообразователей или поверхностно-актив- веществ, присутствие которых осложнило бы рассмотрение механизма оцесса. Кроме того, разряд ионов на поверхности жидкой ртути должен исключить влияние структурных факторов на процесс.

Процесс совместного разряда ионов серебра и ртути изучался в раство- 0,01 N $AgNO_3$ и 0,002 N $Hg_2(NO_3)_2$. При составлении электролита бое внимание обращалось на чистоту солей азотнокислого серебра зотнокислой ртути; кроме того, соли были предварительно прокалены удаления органических примесей.

Осциллографически регистрировались потенциалы катода при осаж- ии серебра на ртути, ртути на ртути и совместном осаждении серебра и ти на поверхности ртути. В качестве катода служила поверхность ти, выступающей из отверстия загнутой кверху стеклянной трубки. осредственно к поверхности ртутного катода (площадью 1,5 $см^2$) под- ился кончик стеклянного ключа; при этом обращалось внимание на то, бы вдавливания капилляра в поверхность ртути не происходило. некоторых опытах, учитывая возможность изменения формы мениска поляризации, капилляр отводился от поверхности ртути на расстоя- 0,1—0,2 *мм* от поверхности катода. При исследовании катодного по- циала в процессе электроосаждения ртути на ртути в большом интер- е плотностей тока (от 0,5 до 6 mA/$см^2$) изменений потенциала катода было обнаружено. Осциллограммы представляли собой прямые линии, аллельные оси времени. В случае совместного выделения серебра и рту- при плотностях тока, меньших 25 mA/$см^2$, в условиях установившегося цесса также не наблюдалось изменений потенциала катода во времени. включении тока наблюдалось, вначале резкое, а затем постепенное ышение потенциала до постоянного значения. После установления потен- ла значения его оставались неизменными. При переходе к более высо- плотностям тока (37 mA/$см^2$ и выше) наблюдались резкие скачки по- циала, доходящие до 60 mV (рис. 2). В случае разряда одних ионов ебра на поверхности ртути из раствора азотнокислого серебра скачки енциала наблюдались уже при плотностях тока, начиная с 15 mA/$см^2$. в случае совместного выделения ртути и серебра при плотностях тока, зких к 37 mA/$см^2$, так и в опытах по осаждению чистого серебра при mA/$см^2$, колебания потенциала имели довольно закономерный ха- тер и были вполне воспроизводимы. При больших плотностях тока ебания потенциала становились менее закономерными, хотя их общий актер оставался прежним (рис. 3).

Путем микроскопического наблюдения за поверхностью ртутного ода было установлено, что при плотностях тока, для которых колеба- потенциала не обнаруживается, поверхность ртути остается жидкой, . выделяющееся серебро полностью растворяется в ртути. В случае отностей тока, при которых были обнаружены сильные колебания потен- ла, поверхность ртути оказывается покрытой твердой пленкой, по-ви- ому, из α-фазы сплава серебра с ртутью, на которой со временем ивались дендриты из серебра или, в случае совместного разряда сереб- и ртути, их сплава. По достижении определенных размеров дендриты езали с поверхности ртути. При сравнительно низких плотностях тока всей поверхности рос только один дендрит. После исчезновения вырос- го дендрита начинал расти новый и т. д. Время от начала роста одного дрита до исчезновения его в точности соответствовало промежуткам мени между минимумами потенциала, регистрируемого на ленте ос- лографа. При более высоких плотностях тока дендриты возникали е по всей поверхности, также периодически исчезая, что и отмечалось осциллограмме в виде соответствующих не вполне закономерных скачков.

Периодическое появление и исчезновение дендритов на поверхности тного катода, первоначально довольно быстро покрывающегося твер-

дой пленкой из сплава серебра с ртутью, по-видимому, можно объясни следующим образом. Если на некотором этапе электролиза создаются усл вия, способствующие возникновению дендрита, то в дальнейшем, в си концентрационно-диффузионных условий, в основном развивается ден рит, а отложение серебра на других участках прекращается. В то же вр мя на поверхности ртути под дендритом непрерывно протекает проце растворения твердой пленки α-фазы с образованием жидкого сплав

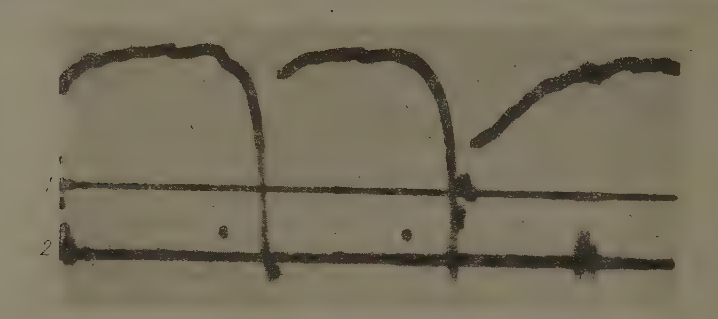


Рис. 2. Осциллограмма процесса осаждения сплава ртуть—серебро; $D_к$37 mA/*см*²: *1*—характеризует изменение потенциала катода во времени; *2*—характеризует силу тока в цепи ячейки, расстояние между точками соответствует интервалу времени 30 сек.

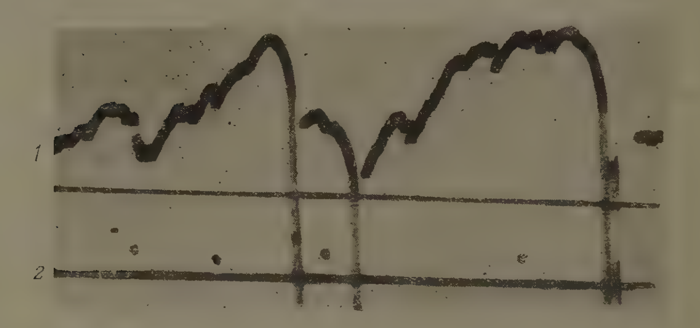


Рис. 3. Осциллограммы процесса осаждения сплава ртуть—серебро; $D_к$50 mA/*см*²: *1*—характеризует изменение потенциала катода во времени; *2*—характеризует силу тока в цепи ячейки, расстояние между точками соответствует интервалу времени 30 сек.

Со временем пленка серебра, на которой возник дендрит, оказываете целиком растворенной, и дендрит погружается в ртуть. Понятно, что че толще основная пленка сплава на поверхности ртути, тем до больши размеров успевает вырасти дендрит. Так как пленка по всей поверхност имеет, по-видимому, приблизительно одинаковую толщину, то и полно растворение ее требует примерно одинакового времени. Описанный хара тер явлений объясняет тот факт, что все дендриты при данной плотност тока вырастают до одинаковых размеров, а обусловленные этим колеб ния потенциала имеют закономерный характер. С этой точки зрения ст новится понятным появление скачков в случае осаждения чистого сереб при более низкой плотности тока, чем это имеет место при совместно разряде ионов серебра и ртути.

Совместный разряд ионов кадмия и серебра. Для со-
местного разряда ионов кадмия и серебра использовался раствор, содержащий 44 *г/л* киси кадмия, 120 *г/л* цианистого натрия и 48 *г/л* сернокислого натрия. К одному литру кого раствора добавлялось 100 *мл* раствора из 70 *г/л* цианистого серебра и 80 *г/л* цианистого натрия. Соотношение серебра к кадмию в ванне соответствовало 1 : 10. зависимости от плотности тока состав осадка менялся от 7 до 50% Cd.

Система серебро—кадмий относится к типу систем, компоненты ко-
орой образуют несколько твердых растворов. Образование твердых рас-
воров сопровождается выделением довольно значительного количества
нергии. Расчет, произведенный нами на основании данных работы
ильца [4], показывает, что при электроосаж-
ении данной системы можно ожидать сме-
ения потенциала выделения в положи-
ельную сторону за счет энергии смешения
риблизительно на 0,15 V. Следовательно,
случае если бы осаждение металлов про-
сходило путем последовательного отложе-
ия слоев одного и другого металлов, то да-
е в том случае, когда их потенциалы выде-
ения были бы равны, можно было ожидать скачков потенциала, обус-
овленных смещением потенциала в положительную сторону за счет
нергии смешения. Действительно, в первый момент отложения од-
ого металла на другой смещение должно иметь максимальное зна-
ение и затем резко падать с ростом слоя металла. Таким образом, воз-
икновение каждого нового слоя должно было бы сопровождаться рез-
ими скачками потенциала. Отмеченное выше отсутствие колебаний по-
енциала, несмотря на наличие энергии смешения, в случае осаждения
плава серебро—ртуть могло быть объяснено условиями процесса, проте-
ающего на жидкой поверхности. При осаждении же сплава серебро—кад-
ий на твердой поверхности должен был бы проявиться периодический
арактер колебания потенциала в случае послойного отложения металлов.
Однако снятые осциллограммы имели плавный характер без каких-либо
езких скачков (рис. 4).

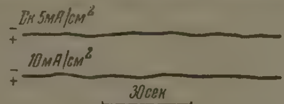


Рис. 4. Осциллограммы процесса осаждения сплава серебро—кадмий

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение литературы, посвященной исследованиям периодических зменений потенциала катода в процессе электроосаждения, обнаружи-ает, что вопросу об изменении потенциала катода в процессе электро-ристаллизации сплавов до сих пор уделялось мало внимания.

Так, в работе Мейера и Филлипса [1], наряду с металлографическими сследованиями сплавов, затрагивается также вопрос о периодическом зменении потенциала катода в процессе электроосаждения сплавов. Однако применявшаяся авторами установка для записи колебаний потен-иала регистрировала не только изменения потенциала катода; в показа-иях прибора находили отражение также изменения потенциала анода и изменения падения напряжения в электролите, вследствие непостоянст-за величины сопротивления в прикатодной и прианодной зонах. Наблю-авшиеся авторами периодические изменения напряжения на ячейке могли быть и целиком вызваны колебаниями потенциала анода.

В упоминавшейся ранее работе П. Ф. Михалева наблюдавшиеся коле-бания потенциала при осаждении сплава цинк—кадмий имели место только в присутствии добавок поверхностно-активных веществ. В отсутствие до-бавок осаждение сплава не сопровождалось изменением потенциала. Высказанное автором предположение, что колебания потенциала связаны с послойным отложением, представляется маловероятным. Так как в этом случае осаждение сплава происходит в условиях, когда один из разряжающихся ионов находится в режиме предельного диффузионного

тока, то скорее следует предположить, что при электролизе происходит чередование процесса разряда ионов кадмия с процессами одновременного разряда ионов кадмия и цинка. Такое чередование может быть вызвано, в частности, наличием адсорбционной пленки поверхностно-активного вещества на катоде [3]. Таким образом, изменение потенциала катода при электролизе раствора, содержащего, наряду с ионами кадмия и цинка, также кофеин или декстрин, по-видимому, обусловлено не самим актом разряда ионов, а адсорбцией и десорбцией поверхностно-активного вещества на электроде. Данное предположение подтверждается работой Д. Н. Грицана и Н. С. Цветкова [5], которые наблюдали подобные же колебания потенциала для случая осаждения чистого кадмия в присутствии добавок кофеина и декстрина.

Осуществленный в нашей работе контроль потенциала катода при образовании сплавов серебро—ртуть и серебро—кадмий дает возможность сделать определенное заключение о том, что в случае, когда потенциалы выделения металлов оказываются достаточно близкими и когда достигнут и превышен потенциал разряда ионов наиболее электроотрицательного в данном растворе металла, начинается одновременный разряд ионов; предполагавшееся некоторыми авторами поочередное накопление ионов того или иного металла с последующим послойным отложением этих металлов на катоде, по-видимому, не имеет места. Действительно, подобный периодический процесс сопровождался бы значительными периодическими изменениями потенциала катода в процессе отложения сплава. Как видно из приводившегося экспериментального материала, осаждение сплавов серебра с ртутью и серебра с кадмием протекает при постоянном потенциале. Наблюдавшиеся в некоторых случаях скачки потенциала при осаждении сплава серебро—ртуть вызваны вторичными явлениями растворения твердой пленки сплава в ртути. Небольшие плавные колебания потенциала при электроосаждении сплава серебро—кадмий, по-видимому, связаны с периодическим изменением концентрации раствора, отмечавшимся в работе Бешара [6].

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что разряд ионов при образовании сплавов серебро—ртуть и серебро — кадмий, протекающий при потенциалах катода, превышающих потенциалы разряда ионов наиболее электроотрицательного в данном растворе металла, происходит одновременно, а не путем последовательного чередования процессов разряда различных ионов.

Подобное заключение согласуется с данными рентгенографического анализа, проводимого различными авторами [7].

2. На основании микроскопических наблюдений было показано, что наблюдавшиеся в некоторых случаях колебания потенциала при осаждении сплава серебро — ртуть на поверхности ртути связаны с периодическим растворением твердой α-фазы сплава в ртути.

Академия наук СССР
Институт физической химии

Поступила
4. IX. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Meyer, A. Phillipbs, Trans. Electroch. Soc., 73, 408, 1938.
2. П. Ф. Михалев, ДАН, 24, 899, 1939.
3. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, М., 1950, стр. 160.
4. W. Biltz, Zs. Metallkunde, 29, 73, 1937.
5. Д. Н. Грицан и Н. С. Цветков, Журн. физ. химии, 26, 1110, 1952.
6. C. Bechard, Formation et structure alliages electrolytiques, Paris, 1939.
7. Я. С. Уманский и Д. II. Лайнер, Сборник научных трудов Минцветметзолото, № 8, 1940; H. Kersten, Rev. Metallurgic, 26, 657, 1929; C. Stillwell, L. Staut, Journ. Chem. Soc., 54, 2583, 1932; C. Stillwell, Metall. Ind., 31, 47, 1933.

ME PROBLEMS IN THE THEORY OF THE ELECTRODEPOSITION OF ALLOYS

***Yu. M. Polukarov* and *K. M. Gorbunova* (*Moscow*)**

Summary

The paper presents data on the oscillographic investigation of the cathode potential the process of the electrodeposition of silver-mercury and silver-cadmium alloys. e studies were undertaken with the aim of obtaining data throwing light on the mechan- of the concurrent discharge at the cathode of ions of several metals to form an alloy. the basis of the results obtained it is inferred that during the formation of a solid solu- n the ion discharge takes place simultaneously and does not require the alternate mulation of ions of this or that metal. The observed fluctuations in the cathode poten- l were caused by various side effects rather than by discharge of the ions, itself.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЛОРИСТОГО ЦИНКА В РАСПЛАВАХ $ZnCl_2$—RbCl

Б. Ф. Марков

В предыдущих статьях [1, 2] помещены результаты измерений э. д. химических цепей с растворами, образованными хлористым свинцо а также хлористым магнием и хлоридами щелочных металлов. На осно этих измерений выполнены расчеты парциальных термодинамическ свойств $PbCl_2$ и $MgCl_2$ в соответствующих растворах. При этом было ус новлено, что для систем с химическим воздействием компонентов набл дается своеобразное изменение термодинамических свойств: например, к правило, найденная энтропия растворения была выше идеальной, а т лота растворения с составом меняла знак.

По термическому анализу [3] в системе $ZnCl_2$ — RbCl образую ся два конгруентно плавящиеся соединения: $RbZn_2Cl_5$ с т. пл. 306° Rb_2ZnCl_4 с т. пл. 528° С. Поэтому термодинамические свойства Zn в расплавленных смесях этих солей должны быть типичными для сист с химическим взаимодействием и повторять те особенности, которые н блюдались в ранее изученных системах.

Парциальные термодинамические свойства $ZnCl_2$ в расплавах $ZnCl_2$ NaCl и $ZnCl_2$ — KCl нами не изучались, поскольку соответствующие изм рения были выполнены М. Ф. Лантратовым и А. Ф. Алабышевым [

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод расчета термодинамических величин по э. д. с. химических цепей смешанными электролитами и их температурным коэффициентом описан в предыду статье [1]. Здесь укажем только принятые обозначения термодинамических велич поскольку они приводятся в таблицах.

Изобарно-изотермический потенциал образования соли Me_1X — ΔZ_1^0, то же в со вой смеси ΔZ_1; энтропия образования Me_1X — ΔS_1^0, то же в солевой смеси ΔS_1; энта пия образования MeX — ΔH_1^0, то же в солевой смеси ΔH_1. Изменение соответствую парциальных величин Me_1X: для реального раствора $\overline{Z}_1 - Z_1^0$, $\overline{S}_1 - S_1^0$, $\overline{H}_1 - H_1^0$; идеального раствора $\overline{Z}_1^i - Z_1^0$, $S_0^i - S_1^0$, $\overline{H}_1^i - H_1^0$.

Избыточные парциальные величины (разность парциальных величин для реа ного и идеального раствора) $\overline{Z}_1^E$, $\overline{S}_1^E$, $\overline{H}_1^E$. Изучение расплавов, составленных из Zn и RbCl, было начато с измерения э. д. с. химической цепи индивидуального Zn Препарат безводного $ZnCl_2$ был приготовлен так, как описано в статье [3].

Устройство электролитической ячейки показано на рис. 1. Сосуд был изготов из тугоплавкого стекла с впаянной снизу вольфрамовой проволокой для осуществле контакта с жидким цинком. Для компенсации термо-э. д. с. пары вольфрам-гра служил графитовый токоподвод, который соединялся с вольфрамовой проволоко зоне высокой температуры.

Платина-платинородиевая термопара в защитном кварцевом чехле помеща в расплав, и ее горячий спай располагался между электродами.

Образование цинкового и хлорного электродов на графите происходило во вр предварительного электролиза. Измерение э. д. с. цепи выполнялось так, как опис в предыдущей статье [1]; спустя 10 сек. после переключения ячейки на компенса измерялась э. д. с., которая в течение последующих 15—20 сек. практически не из нялась и, следовательно, соответствовала обратимо работающей цепи.

При работе со смесями солей состав расплава после измерений определялся, исх из навесок $ZnCl_2$ и RbCl за вычетом количества $ZnCl_2$ разложенного током во вр предварительного электролиза. Последняя величина определялась по весу осевш на катоде цинка.

Опыты проводились следующим образом. В разогретую ячейку заливался заранее готовленный расплав, затем вставлялся подогретый анод и проводился предвари-ьный электролиз током в 1А. При помощи фототерморегулятора устанавливалась и держивалась постоянная температура 500°C.

В последний период предварительного электролиза неоднократно измерялась . с. цепи при указанной температуре. После этих замеров ток снижался до 0,1 А, а температура поднималась выше 550° С. Перед повторными измерениями э. д. с. при новой установившейся температуре ток снова повышался до 1А. При этом каждый раз учитывалось количество ампер-часов, которое было пропущено после измерения э. д. с. при 550°, что позволяло рассчитать изменение состава электролита во время измерений. Ввиду большого объема электролита изменение состава по этой причине было настолько малым, что практически не влияло на величину э. д. с.

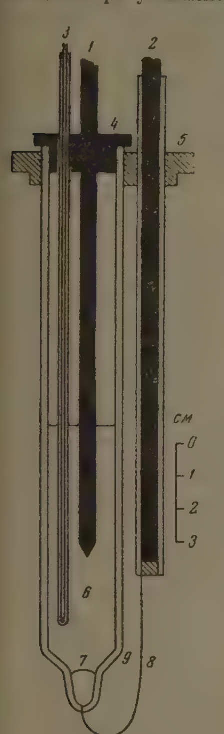


Рис. 1

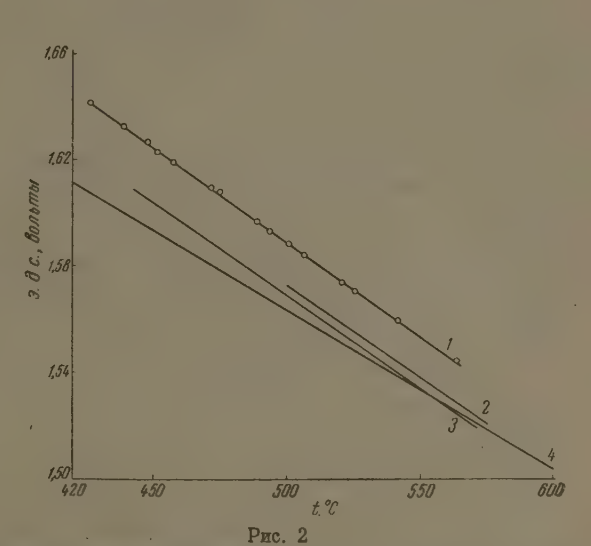


Рис. 2

. 1. Сосуд-электролизер для химических цепей. *1* — графитовый анод; *2* — гра-овый токоподвод к вольфраму; *3* — термопара Pt—PtRh; *4* — графитовая крышка уда; *5* — керамическая крышка трубчатой печи; *6* — расплавленный электролит; *7* — расплавленный цинк; *8* — вольфрам; *9* — сосуд из тугоплавкого стекла

. 2. Электродвижущая сила химической цепи $Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2$. *1* — наши измерения; *2* — данные [6]; *3* — данные [4]; *4* — данные [5]

В табл. 1 помещены результаты измерения э. д. с. химической цепи nCl_2.

В температурном интервале 426—563° С зависимость э. д. с. химиче-ой цепи $Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2$ от температуры линейна и может быть пред-влена уравнением

$$\text{э. д. с.} = 1{,}5885 - 0{,}71 \cdot 10^{-3} (t - 500)\ \text{V}.$$

Расчет термодинамических величин для образования жидкого $ZnCl_2$ 419,5° дает следующие значения:

$${}^{0}_{ZnCl_2} = 75\,930\ \textit{кал/г-моль},\ \Delta S^0_{ZnCl_2} = -32{,}76\ \textit{кал/град}\cdot\textit{г-моль},\ \Delta H^0_{ZnCl_2} =$$

$$= -98\,600\ \textit{кал/г-моль}.$$

Э. д. с. цепи $Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2$ измерялась рядом исследователей, данны которых для сопоставления приведены на рис. 2. Наиболее заниженны величины получены Лоренцом и Вельде [5]. Данные М. Ф. Лантратов и А. Ф. Алабышева [4] близко совпадают с результатами Вахтера Гильдебранда [6], в особенности по температурному коэффициенту, н все же ниже наших приблизительно на 0,015—0,016 V.

Относящиеся к системе $ZnCl_2$ — PbCl экспериментальные данные пс мещены в табл. 2 и 3.

По данным табл. 3 рассчитаны термодинамические величины дл $ZnCl_2$ в смесях с RbCl.

Таблица 1

Э. д. с. химической цепи $Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2$

Опыт 1

t,°C	474	506	493	457	447	438	426	
э. д. с., вольты	1,6080	1,5846	1,5930	1,6196	1,6270	1,6328	1,6420	

Опыт 2

t,°C	500	520	541	563	525	488	471	451
э. д. с., вольты	1,5886	1,5740	1,5594	1,5442	1,5708	1,5970	1,6094	1,623

Таблица 2

Э. д. с. химической цепи $Zn \mid ZnCl_2 (x_1) + RbCl (1 - x_1) \mid Cl_2$

мольная доля $ZnCl_2$ (x_1) 0,789

t, °C	500	500	500	564	565	565	550					$\frac{dE}{dt} \cdot 10^3$ V/гр
э. д. с., вольты	1,5968	1,597	1,5968	1,5536	1,5534	1,5534	(1,5634)					—0,667

мольная доля $ZnCl_2$ (x_1) 0,736

t, °C	500	500	500	570	570	570	550					
э. д. с., вольты	1,6038	1,6040	1,6038	1,5568	1,5564	1,5565	(1,570)					—0,674

мольная доля $ZnCl_2$ (x_1) 0,685

t, °C	500	500	500	570	570	570	570	550				
э. д. с., вольты	1,6084	1,6086	1,6084	1,5638	1,5640	1,5640	1,5640	(1, 5767)				—0,634

Таблица 2 (*продолжение*)

мольная доля $ZnCl_2$ (x_1) 0,634

t, °C	500	500	500	500	500	500	571	571	571	571	550	
э. д. с., вольты	1,6188	1,6188	1,6184	1,6186	1,6186	1,6188	1,5732	1,5732	1,5732	1,5732	(1,5866)	−0,639

мольная доля $ZnCl_2$ (x_1) 0,608

t, °C	500	570	550									
э. д. с., вольты	1,6276	1,5834	(1,595)									−0,631

мольная доля $ZnCl_2$ (x_1) 0,547

t, °C	501	500	570	550								
э. д. с., вольты	1,644	1,6446	1,603	(1,6149)								−0,594

мольная доля $ZnCl_2$ (x_1) 0,485

t, °C	500	500										
э. д. с., вольты	1,6810	1,6812										

мольная доля $ZnCl_2$ (x_1) 0,474

t, °C	550	550										
э. д. с., вольты	1,6588	1,6590										−0,58

мольная доля $ZnCl_2$ (x_1) 0,442

t, °C	500	500	500									
э. д. с., вольты	1,7126	1,7128	1,7128									

Примечание. Цифры в скобках найдены интерполяцией.

Таблица 3

Термодинамические свойства $ZnCl_2$ в расплавленной системе $ZnCl_2$— RbCl

x_1	1	0,789	0,736	0,685	0,634	0,608	0,547	0,485	0,474	0,442
$\frac{dE}{dt}\cdot 10^4$, V/*град*	—0,71	—0,667	—0,674	—0,634	—0,639	—0,631	—0,594	—	—0,58	—
ΔS_1, *кал/моль/град*	—32,76	—30,77	—31,17	—29,25	—29,48	—29,1	—27,4	—	—26,75	—
$\bar{S}_1 - S_1^0$ »	0	1,99	1,58	3,51	3,28	3,66	5,36	—	6,01	—
$\bar{S}_1^i - S_1^0$ »	0	0,47	0,609	0,752	0,906	0,989	1,094		1,484	
$\bar{S}_1^E$ »	0	1,52	0,971	2,758	2,374	2,671	4,266		4,526	
500° E, V	1,5885	1,5968	1,6038	1,6084	1,6186	1,6276	1,6446	1,6812	(1,688)	1,7128
ΔZ_1 *кал/моль*	—73280	—73660	—73980	—74180	—74660	—75070	—75870	—77550	—77870	—79010
$\bar{Z}_1 - Z_1^0$ »	0	—380	—700	—900	—1380	—1790	—2590	—4270	—4590	—5730
$\bar{Z}_1^i - Z_1^0$ »	0	—364	—471	—581	—700	—765	— 927	—1112	—1147	—1255
$\bar{Z}_1^E$ »	0	—16	—229	— 319	—680	1025	—1663	3158	—3443	—4475
550° E, V	1,5530	1,5634	1,570	1,5767	1,5866	1,596	1,6149	—	1,6590	—
ΔZ_1 *кал/моль*	—71630	—72110	—72430	—72750	—73210	—73630	—74480		—76530	—
$\bar{Z}_1 - Z_1^0$ »	0	—490	—800	—1120	— 1590	—2000	—2850		—4900	
$\bar{Z}_1^i - Z_1^0$ »	0	—388	—502	—619	—746	—814	—987	—	1221	
$\bar{Z}_1^E$ »	0	—102	—298	—501	—844	- 1186	—1863		—3679	
ΔH_1 »	—98600	—97440	—98080	—96790	—97450	—97570	—97050		— 98540	
$\bar{H}_1 - H_1^0$ »	0	+1140	+520	+1810	+1150	+1030	+1550		+60	

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенности парциальных термодинамических свойств $ZnCl_2$ удовлет-ительно объясняются на основе высказанного нами ранее предполо-ния [7], что многие индивидуальные расплавленные соли, в том числе Cl_2, представляют ассоциированные жидкости.

Избыточный парциальный изобарный потенциал $ZnCl_2$ (Z_1^E) при 500 50° С во всей исследованной области составов имеет значительную от-цательную величину. Это находится в согласии с тем фактом, что по мическому анализу в системе обнаруживаются конгруентно плавящие-соединения.

Естественно предположить, что в расплаве цинк находится в виде комп-сных ионов $Zn_2Cl_5^-$ и $ZnCl_4^{2-}$. В частности, существование комплексного а $ZnCl_4^{2-}$ подтверждается раман-спектрами расплавов $ZnCl_2$ — KCl [8].

Примечателен тот факт, что избыточный парциальный потенциал Cl_2 при 550° С больше по абсолютной величине, чем при 500° С. То же ое установлено нами в других ранее изученных системах с ярко выра-нным химическим взаимодействием [1, 2]. Такое же изменение избыточ-о парциального потенциала $PbCl_2$ с температурой в смесях $PbCl_2$ — Cl_2 наблюдали Вахтер и Гильдебранд [6]. Следовательно, в этих случаях льный потенциал изменялся с температурой сильнее, чем парциальный ьный потенциал, т. е. при повышении температуры резко менялось тояние компонента в чистом виде, которое принято как стандартное.

Если компонент в индивидуальном состоянии ассоциирован, то при ышении температуры ассоциация будет ослабевать, а вместе с этим енится мольный потенциал.

При всех составах избыточная парциальная энтропия ($\bar{S}_1^E$) положи-ьна. Этот факт согласуется с предположением об ассоциации индиви-льного $ZnCl_2$.

Растворение $ZnCl_2$ в смесях сопровождается поглощением тепла, колько $\bar{H}_1 - H_1^{\circ} > 0$. Поглощение тепла, вероятно, связано здесь азрушением ассоциатов $ZnCl_2$ при его растворении. В системах, в кото-х компоненты образуют соединения, а первый компонент в индиви-льном состоянии предположительно ассоциирован, тепловой эффект творения первого компонента с составом меняет знак, например, истеме $PbCl_2$ — RbCl [1].

В системе $ZnCl_2$ — RbCl также намечается перемена знака теплового фекта.

Разрушение ассоциатов будет сопровождаться, вероятно, поглощением ла, а образование комплексов, напротив, выделением тепла.

В связи с этим перемена может быть объяснена тем, что при составах, атых первым компонентом, преобладает тепловой эффект, связанный азрушением ассоциатов над эффектом от комплексообразования; в рас-авах, соответствующих составу комплексов, преобладает второй эф-кт.

Предположение об ассоциации расплавленных солей (по крайней мере , кристаллы которых имеют слоистую решетку), выдвинутое нами объяснения термодинамических свойств растворов [7], подтвердилось авно появившейся работой Буса [8] по раман-спектрам расплавлен-х $ZnCl_2$, $CdCl_2$ и их смесей с хлористым калием.

ВЫВОДЫ

1. Измерены э. д. с. химических цепей в зависимости от температуры остава для двойной расплавленной системы $ZnCl_2$ — RbCl.
2. Рассчитаны термодинамические свойства $ZnCl_2$ в растворах с хло-стым рубидием.

3. По термодинамическим свойствам можно заключить, что а) судя по парциальному изобарному потенциалу, установленные термическим анализом в системе конгруентно плавящиеся соединения устойчивы также в расплаве; б) рост избыточного парциального потенциала $ZnCl_2$ с температурой, положительная избыточная парциальная энтропия и поглощение тепла при растворении $ZnCl_2$ согласуются с предположением, что индивидуальный $ZnCl_2$ является ассоциированной жидкостью.

Академия наук УССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
21. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский и И. Д. Панченко, Журн. физ. химии, 28, 1987, 1954.
2. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский и И. Д. Панченко, Журн. физ. химии, 29, 51, 1955.
3. Б. Ф. Марков, И. Д. Панченко и Т. Г. Костенко, Укр. хим, журн., 22, 287, 1956.
4. М. Ф. Лантратов и А. Ф. Алабышев, Журн. прикл. химии, 27, 72 1954.
5. R. Lorenz, H. Velde, Zs. anorg. allg. chem., 183, 81, 1929.
6. A. Wachter, J. Hildebrand, Journ. Amer. chem. Soc., 52, 4655, 193
7. Б. Ф. Марков, Укр. хим. журн., 21, 703, 1955.
8. W. Bues, Zs. anorg. all. chem., 279, 104, 1955.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF ZINC CHLORIDE IN $ZnCl_2$—RbCl MELTS

B. F. Markov (Kiev)

Summary

Electromotive forces of chemical cells, measured while varying the temperatu and composition of the $ZnCl_2$—RbCl melted binary system, have been used as a basis f the calculation of the thermodynamic properties of zinc chloride established by therm analysis in this system.

From the value of the partial isobaric potential of zinc chloride the congruently mel ing compounds also appear to be stable in the melt.

Some particular features in the partial properties of zinc chloride are explained the assumption that the individual zinc chloride is an associated liquid.

ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

В. А. Геодакян и А. А. Жуховицкий

Для измерения малых коэффициентов диффузии, которые представляют нтерес, в частности, в связи с проблемой жаропрочности, нужны чувствиэльные методы.

Существующие методы, основанные на применении радиоактивных ндикаторов можно разбить на две группы. Методы первой группы, свяанные с разрушением образца, имеют малую чувствительность. Более ысока чувствительность абсорбционных методов, относящихся ко втоой группе. Однако их чувствительность зависит от природы излучения поглощающей способности исследуемого вещества. Абсорбционные етоды, кроме того, разработаны лишь для α- и β-излучателей.

В этой статье излагается новый чувствительный метод измерения коэфициентов диффузии при помощи меченых атомов [1]. При разработке увствительного, экспрессного метода естественно сосредоточить внимание а той части образца, в которой при непродолжительном отжиге происхоят существенные изменения. Такой частью является поверхность пластиы, на которую в начале опыта наносится малое количество диффундируюего вещества, меченного радиоизотопом.

Убыль концентрации на поверхности со временем является наиболее одходящим объектом для построения чувствительного метода.

Зависимость концентрации на поверхности c от времени диффузионного тжига t выражается следующим уравнением [2]:

$$c = \frac{q}{\sqrt{\pi D t}}, \tag{1}$$

де D — коэффициент диффузии; q — все количество диффундирующего ещества.

Так как при нанесении вещества на поверхность в начальный момент онцентрация практически не равна бесконечности, то уравнение (1) меет асимптотический характер, оказываясь действительным при средих путях диффузии, существенно бо́льших толщины нанесенного слоя.

Задача сводится, таким образом, к разработке методики измерения онцентрации на поверхности, как функции времени отжига.

Активность поверхностного слоя измерялась снятием «отпечатка» поверхности. Эта операция должна обеспечить разрушение возможно онкого слоя поверхности и перенос его на подкладку, позволяющую рациоально провести измерение интенсивности излучения.

Для этой цели можно применить, например, описанный Фишером и Вебером [3] метод снятия чрезвычайно тонких и ровных слоев с металлов сплавов путем катодного распыления.

Однако после ряда испытаний мы остановились на анодном растворении. Пропитанная электролитом фильтровальная бумага зажималась между ктивной стороной образца и стальной пластинкой (рис. 1). Через обраованную таким образом электролитическую ячейку (где анодом является бразец, а катодом — пластинка) пропускался электрический ток в течеие нескольких минут.

В результате анодного травления на бумаге появлялся радиоактивный отпечаток. При этом радиоактивные ионы целиком оставались в бумаге, катод не приобретал активности. Радиоактивность отпечатка измерялась на счетной установке.

Рассмотрим сначала случай самодиффузии. Очевидно, что полученная интенсивность отпечатка будет пропорциональна концентрации

$$I_t = k_1 c, \tag{2}$$

а величина γ-излучения образца I_γ пропорциональна общему количеству диффундирующего вещества

$$q = k_2 I_\gamma. \tag{3}$$

Из уравнений (1) — (3) можно получить

$$\frac{I_t}{I_\gamma} = \frac{k_1 k_2}{\sqrt{\pi D t}}. \tag{4}$$

Для определения коэффициентов k_1 и k_2 необходимо снять аналогичный «отпечаток» с образца с равномерно распределенным радиоактивным веществом. Такой образец готовится сплавлением. Очевидно, что интенсивность «отпечатка» с этого образца

$$I_\infty = k_1 c_\infty, \tag{5}$$

где c_∞ — концентрация в этом образце.

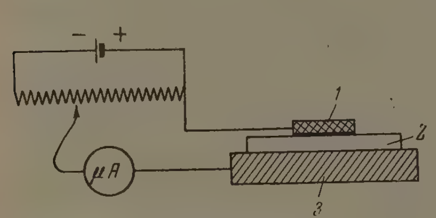


Рис. 1. Схема электролитической ячейки для снятия отпечатков

Общее же количество радиоактивного вещества в образце пропорционально его γ-излучению

$$q_\infty = k_2 I_{\infty\gamma}, \tag{6}$$

с другой стороны,

$$q_\infty = c_\infty \delta_\infty, \tag{7}$$

где δ_∞ — толщина образца.

Ясно, что k_1 и k_2 будут одни и те же для обоих опытов только в том случае, если одинаковы условия электролиза и измерения интенсивности излучения, т. е. если при снятии отпечатков пропускается одно и то же количество электричества и точно соблюдается геометрия счета. При счете γ-активности надо учесть, что, в то время как в исследуемом образце активность целиком сконцентрирована у поверхности, в образце, полученном сплавлением, она равномерно распределена по всей толщине δ_∞, поэтому во избежание больших ошибок последний образец надо расположить ближе к счетчику на расстояние $\delta_\infty/2$.

Из уравнений (5) — (7) следует, что

$$k_1 k_2 = \frac{I_\infty \delta_\infty}{I_{\infty\gamma}}. \tag{8}$$

Подставляя (7) в (4) получим

$$\frac{I_t}{I_\gamma} = \frac{I_\infty \delta_\infty}{I_{\infty\gamma}\sqrt{\pi D t}}. \tag{9}$$

Если построить зависимость I_t/I_γ от $1/\sqrt{t}$, то из углового коэффициента асимптотической прямой

$$m = \frac{I_\infty \delta_\infty}{I_{\infty\gamma}\sqrt{\pi D}}, \tag{10}$$

можно рассчитать коэффициент диффузии

$$D = \frac{I_\infty^2 \delta_\infty^2}{I_{\infty\gamma}^2 \pi m^2}. \qquad (11)$$

Выполнение линейности $I_t/I_\gamma - 1/\sqrt{t}$ является критерием достаточности взятых времен отжига.

Значительные трудности могут возникнуть при снятии рассмотренным методом отпечатков со сплавов из компонентов с сильно отличающимися электродными потенциалами. При анодном растворении менее благородный компонент растворяется легче, вследствие чего поверхностный слой обогащается более благородным компонентом, и меняется активность повторно снятых отпечатков. Для того чтобы различные компоненты сплава растворялись одинаково, необходимо создать режим анодной полировки, т. е. надо вести электролиз под большим напряжением. При этом требуются большие плотности тока, и становится затруднительным пропускать и точно измерять малые количества электричества.

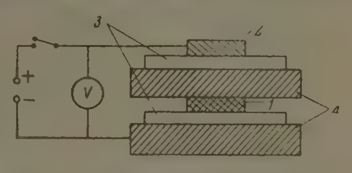


Рис. 2. Схема электролитической ячейки для снятия отпечатков со сплавов

Для сплавов рационально применять следующее видоизменение методики снятия отпечатков. Две электролитические ячейки из исследуемого образца и образца с равномерно распределенной активностью соединяются последовательно, как показано на рис. 2. Так как через две ячейки проходит одинаковое количество электричества, то отпадает необходимость в измерении силы тока и времени. При этом одна из ячеек служит своего рода радиоактивным кулометром.

Таким образом при исследовании диффузии в сплавах после каждого отжига делаются «парные отпечатки», и по каждой паре рассчитывается коэффициент диффузии. Расчетную формулу (9) удобнее написать для таких сплавов в следующем виде

$$D = \frac{I_\infty^2 \delta_\infty^2 I_\gamma^2}{I_{\infty\gamma}^2 \pi I_t^2 t}, \qquad (12)$$

здесь t — время отжига для данной пары «отпечатков». Очевидно, что в этом случае критерием выхода на асимптоту (достаточности времени отжига) будет уже постоянство коэффициента диффузии для разных времен.

При выборе условий снятия отпечатков удобно поступать следующим образом.

Надо приготовить два образца с равномерным распределением различных количеств радиоактивного вещества и добиться, чтобы интенсивности снятых с них отпечатков относились друг к другу как интенсивности γ-излучения образцов:

$$\frac{I_\infty^1}{I_\infty^2} = \frac{I_{\infty\gamma}^1}{I_{\infty\gamma}^2}. \qquad (13)$$

Выполнение этого соотношения, наряду с воспроизводимостью повторных отпечатков является критерием пригодности выбранного режима снятия отпечатков.

При электролитическом снятии отпечатков со сплавов, активность отпечатка I пропорциональна, строго говоря, молярной доле диффундирующего компонента N_B. Поэтому вышеизложенный ход вычисления коэффициента диффузии справедлив только для случая самодиффузии и диффузии в бесконечно разбавленный раствор, так как только в этих случаях концентрация c_B пропорциональна молярной доле N_B. При решении рассматриваемого вопроса для концентрированных растворов необходимо рассмотреть связь между N_B и c_B...

Настоящий метод не ограничен видом излучения. Можно работать с любым изотопом как с чистым (α, β, K-захват), так и со смешанным излучением с любым видом спектра.

В заключение рассмотрим кратко правильную постановку опыта с применением метода «отпечатка» для получения характеристик самодиффузии и гетеродиффузии в растворах.

Для получения коэффициента самодиффузии в любом методе, при точной постановке опыта наносимый слой должен иметь одинаковый с образцом химический состав и отличаться по изотопному для одного из компонентов.

Однако, благодаря тому, что скорость самодиффузии существенно меньше скорости гетеродиффузии, часто бывает достаточно ограничиться нанесением тонкого радиоактивного слоя, содержащего лишь один из компонентов. При этом быстро выравнивается химический состав, и затем медленно протекает самодиффузия. Таким образом часто вместо ожидаемого среднего коэффициента диффузии в сплаве измеряют коэффициент самодиффузии.

Для изучения гетеродиффузии, при строгой постановке опыта, необходимо иметь в образце и в наносимом слое одинаковый изотопный состав и разный химический. Отметим, что такая постановка опыта почти никогда не осуществляется и что при этом возникают специфические трудности, например уменьшение точности и чувствительности.

Метод «отпечатка», как и всякий экспрессный метод, облегчает постановку опыта для изучения гетеродиффузии, в то время как при изучении самодиффузии использование преимуществ этих методов будет затруднено.

При нанесении тонкого слоя радиоактивного компонента на сплав сначала идет процесс гетеродиффузии, который может быть зарегистрирован и измерен экспрессной методикой.

Выполнение асимптотической зависимости может служить критерием, что процесс самодиффузии еще не сказывается на измерении. Для экспрессного измерения самодиффузии в сплаве необходимо нанесение слоя тождественного с образцом химического состава.

Новый метод проверялся нами на примере измерения характеристик самодиффузии серебра и железа.

Самодиффузия серебра исследовалась при семи температурах в интервале 400—925°C. Полученные коэффициенты диффузии приведены в табл. 1

Таблица 1

t, °C	925	850	750	700	600	500	400
D, $\frac{см^2}{сек}$	$3{,}5\cdot10^{-9}$	$9{,}5\cdot10^{-10}$	$1{,}1\cdot10^{-10}$	$3{,}9\cdot10^{-11}$	$2{,}9\cdot10^{-12}$	$2{,}5\cdot10^{-13}$	$2{,}2\cdot10^{-1}$

Зависимость коэффициентов диффузии от температуры изображена на рис. 3. Методом наименьших квадратов без двух точек при 400—500° C, при этих температурах заметно сказывается граничная диффузия, для коэффициента диффузии получена зависимость

$$D = 0{,}65e^{-45400/RT}\ см^2/сек.$$

Самодиффузия серебра исследовалась различными методами Джонсоном [4], Турибуллом и Гоффманом [5], Сливкиным, Лазарусом и Томизука [8], Крюгером и Нершом [7], С. Н. Крюковым [6], А. А. Жуховицким и нами [9]. В табл. 2 сведены значения энергий активации и предэкспонентных факторов из всех этих работ. Из табл. 2 видно, что данные, полученные

Таблица 2

Температурный интеграл, °C	D_0 $\frac{см^2}{сек}$	Q $\frac{кал}{г\text{-}атом}$	Метод	
725—950	0,895	45 950	снятия слоев	[4]
500—900	0,895	45 900	снятия слоев — абсорбционный	[5]
726—924	1,8	47 400	тонкого слоя	[6]
707—877	0,834	44 900	авторадиографии	[7]
666—936	0,4	44 700	снятия слоев	[8]
750—925	0,53	45 000	толстого слоя	[9]
400—925	0,65	45 400	отпечатка, в настоящей работе	

одом отпечатка удовлетворительно согласуются с результатами других ледователей [4—8].

Метод применялся также для исследования самодиффузии железа нтервале температур 700—1200° С.

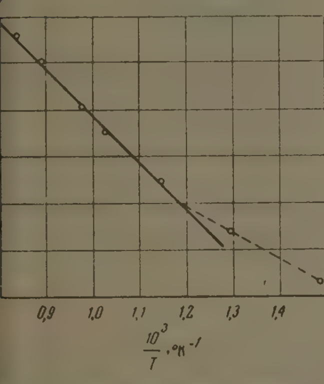


Рис. 3. Температурная зависимость для самодиффузии серебра

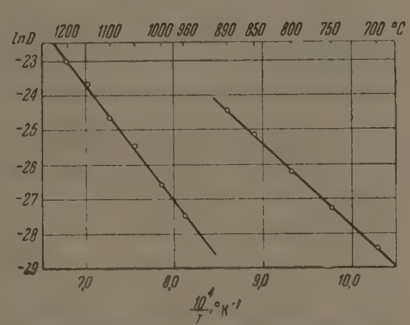


Рис. 4. Температурная зависимость для самодиффузии железа

Коэффициенты диффузии, полученные при этом, представлены в табл. 3. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии для α- и елеза представлена на рис. 4.

Таблица 3

t°, C	1200	1150	1100	1050	1000
D, $\frac{см^2}{сек}$	$10{,}0\cdot10^{-11}$	$5{,}1\cdot10^{-11}$	$2{,}0\cdot10^{-11}$	$8{,}4\cdot10^{-12}$	$2{,}8\cdot10^{-12}$
C	960	890	850	800	750	700
$\frac{см^2}{сек}$	$11{,}2\cdot10^{-13}$	$2{,}4\cdot10^{-11}$	$1{,}2\cdot10^{-11}$	$3{,}9\cdot10^{-12}$	$1{,}4\cdot10^{-12}$	$4{,}4\cdot10^{-13}$

Уравнения этих прямых соответственно имеют вид:

$$D_{\alpha\text{-Fe}} = 0{,}019 e^{-47400/RT}\ \text{см}^2/\text{сек};$$

$$D_{\gamma\text{-Fe}} = 1{,}3 e^{-67900/RT}\ \text{см}^2/\text{сек}.$$

Для сравнения полученных данных по самодиффузии железа с резул татами других авторов приводится табл. 4.

Следует считать, что полученные данные для γ-железа хорошо согл суются с наиболее надежными литературными данными. Для α-желез литературные данные, как это видно из табл. 4, очень сильно расходятс

Коэффициенты диффузии серебра в медь, полученные нами совмест с А. Д. Соцковым, имели следующие значения при $t°$ C:

900° — $2{,}6 \cdot 10^{-9}$; 850° — $1{,}3 \cdot 10^{-9}$; 800° — $4{,}9 \cdot 10^{-10}$; 750° — $2{,}6 \cdot 10^{-10}$.

Таблица 4

Температурный интеграл °C	D_0, $\frac{\text{см}^2}{\text{сек}}$	Q, $\frac{\text{кал}}{\text{г-атом}}$	Метод	
720—900	$2{,}3 \cdot 10^3$	73 200	абсорбционный	[1
720—900	5,8	59 700	абсорбционный	[1
785—850	0,14	52 000	тонкого слоя	
	0,1	48 000	снятия слоев	[1
700—890	0,019	47 400	отпечатка, в настоящей работе	
970—1357	58,0	74 200	абсорбционный	[1
1050—1400	0,58	67 900	абсорбционный	[1
960—1250	0,76	68 000	снятие слоев	[1
960—1200	1,3	67 900	отпечатка, в настоящей работе	

Рассчитанное по этим данным значение энергии активации составля $37\,400 \frac{\text{кал}}{\text{г-атом}}$, в то время как Кубашевский получил для этой систем $37\,200 \frac{\text{кал}}{\text{г-атом}}$.

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый метод определения коэффициентов диффузи преимуществами которого являются: высокая чувствительность, просто и универсальность по отношению к характеру излучения.
2. Измерены коэффициенты самодиффузии серебра и железа.

Институт стали
им. И. В. Сталина
Москва

Поступила
23. VIII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жуховицкий, В. А. Геодакян, Журн. физ. химии, 29, 13 1955.
2. Р. Баррер, Диффузия в твердых телах, ИИЛ, М., 1948.
3. T. Fisher, C. Weber, Journ. Appl. Phys., 23, 181, 1952.
4. W. A. Johnson, Trans. Amer. J. M. Met. Eng., 143, 107, 1941.
5. K. Hoffman, D. Turnbull, Journ. Appl. Phys., 22, 634, 1951.
6. С. И. Крюков, А. А. Жуховицкий, ДАН, 90, 380, 1953.
7. H. Krueger, H. Nersh, Trans. Amer. J. M. Met. Eng., 203, 125, 1955.
8. L. Slifkin, D. Lazarus, T. Tomizuka, Journ. Appl. Phys., 23, 10 1952.
9. А. А. Жуховицкий, В. А. Геодакян, ДАН, 102, 301, 1955.
10. C. Birchenal, R. Mehl. Journ. Metals, 188, 144, 1950.
11. F. Buffington, J. Bakalar, Journ. Metals, 188, 1460, 1950.
12. П. Л. Грузин, Сборник «Проблемы металловедения и физики металлов», Мет лургиздат, стр. 201, 1952.
13. O. Kubaschewski, Trans. Farad. Soc., 46, 713, 1950.

A SENSITIVE METHOD FOR DETERMINING DIFFUSION COEFFICIENTS

V. A. Geodakyan and *A. A. Zhukhovitsky* (*Moscow*)

Summary

A new method has been described for measuring small diffusion coefficients, ma- ; use of radioactive isotopes. The method is based on measuring the surface con- ration by making radioactive „prints“ through anodic dissolution. The annealing e is reduced a thousand times as compared to the method of separation into layers.

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ГАЗ В СИСТЕМЕ АЦЕТАЛЬДЕГИД — МЕТАН ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Д. С. Циклис и Я. Д. Шварц

В связи с изучением систем, содержащих ацетальдегид [1], мы опред лили растворимость метана в ацетальдегиде и ацетальдегида в мета при давлениях до 100 *атм* и температурах от 0 до 40° С.

Исследование было проведено па установке, которая была описана ранее[2]. А лиз газовой фазы состоял в пропускании дросселированного из установки газа че поглотители с сернокислым гидроксиламином. Выделявшуюся при реакции меж ацетальдегидом и гидроксиламином серную кислоту оттитровывали [1].

Жидкую фазу анализировали, выпуская ее из аппарата в ловушку, находившую при —80° С. При этой температуре жидкий ацетальдегид имеет небольшую упруго пара, что позволяет откачать ртутным насосом весь растворенный в нем метан в кал рованные емкости. Количество ацетальдегида в жидкой фазе определяли взвешивани ловушки, а количество метана по давлению в калиброванной емкости [2].

Для исследования применяли метан, содержавший 2,5% азота и 2% высших уг водородных газов, и ацетальдегид марки «чистый», ГОСТ (ТУ) 2633-51.

Данные приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Растворимость метана в ацетальдегиде под давлением
(интерполированные данные)

Давление, *атм*	Мольная доля метана в жидкой фазе · 10^2 при t, °С			Давление, *атм*	Мольная доля метана в жидкой фазе·10^2 при t, °С		
	1	20	40		1	20	40
10	2,2	2,15	2,0	60	13,0	12,3	11,2
20	4,9	4,6	4,0	70	14,7	14,1	12,7
30	7,0	6,7	5,9	80	16,2	15,6	14,1
40	9,1	8,6	7,7	90	18,2	17,2	15,5
50	11,1	10,6	9,4				

Таблица 2

Растворимость ацетальдегида в сжатом метане
(интерполированные данные)

Давление, *атм*	1°		20°		40 °С	
	Мольная доля ацетальдегида · 10^2	Граммов ацетальдегида в 1 *л* сжатого газа	Мольная доля ацетальдегида · 10^2	Граммов ацетальдегида в 1 *л* сжатого газа	Мольная доля ацетальдегида· 10^2	Граммов ацетальдеги в 1 *л* сжато газа
10	4,65	1,30	8,00	2,10	—	—
20	3,30	1,34	6,50	2,58	10,7	4,80
30	2,50	1,40	5,40	2,92	9,05	5,23
40	2,08	1,65	4,42	3,44	7,50	5,68
50	1,84	1,93	3,75	3,88	6,22	6,16
60	1,70	2,31	3,40	4,30	5,22	6,70
70	1,62	2,74	3,17	4,73	5,18	7,41
80	1,59	3,20	3,13	5,24	5,05	8,32
90	1,56	3,70	3,10	6,16	5,02	9,39
100	—	—	—	—	5,00	10,44
110	—	—	—	—	4,97	11,60

ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

И. Р. Кричевский и А. А. Ильинская [3] предложили уравнение, хорошо редающее экспериментальные данные по растворимости газов-неэлектротов под давлением в их разбавленных растворах:

$$RT \ln \frac{f_2'^0 N_2'}{N_2} = RT \ln K(P_1^0, T) + \int_{P_1^0}^{P} \bar{v}_2 \, dP - A(P_1^0, T)(1 - N_1^2), \qquad (1)$$

е $f_2'^0$ — летучесть чистого метана в газовой фазе; N_2' — мольная доля тана в газовой фазе; N_2 — мольная доля метана в жидкой фазе; $\bar{v}_2$ — рциальный мольный объем метана в его бесконечно разбавленном расоре в ацетальдегиде; P_1^0 — давление насыщенного пара ацетальдегида и данной температуре; $K(P_1^0, T)$ — коэффициент Генри при давлении, вном давлению насыщенного пара ацетальдегида; A — коэффициент; — мольная доля ацетальдегида в дкой фазе; P — общее давление.

Значения $f_2'^0$ были взяты нами из боты Г. Т. Левченко [4]. В литераре отсутствуют сведения о парциьных мольных объемах метана в его сконечно разбавленном растворе ацетальдегиде.

Таблица 3

Значения $K(P_1^\circ, T)$ и A

t, °C	A, см³ атм	$K(P_1^\circ, T)$ атм мольн. доля
1	5960	392
20	6350	396
40	6800	420

Предположив, что $\bar{v}_2$ в небольшой епени зависит от природы расорителя и мало меняется с давлеем, мы воспользовались значением см³/моль парциального мольного объема метана в его растворе в жидком миаке, определенным И. Р. Кричевским и Г. Д. Ефремовой [5].

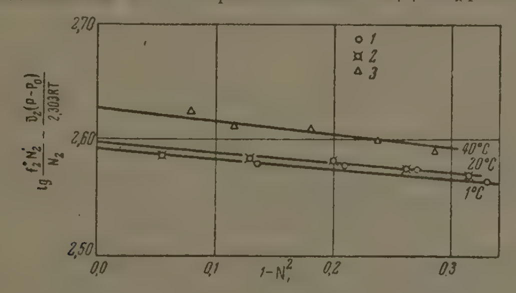


Рис. 1. Проверка уравнения Кричевского—Ильинской: *1* — 1°, *2* — 20°; *3* — 40°C

Давление насыщенного пара ацетальдегида определяли по уравнею [6]:

$$\lg P_1^0 = 7{,}01610 - \frac{1034{,}52}{t + 230}, \qquad (2)$$

е t — температура.

N_2', N_2 и N_1 были определены нами.

Вычислив значения

$$\lg \frac{f_2^0 N_2'}{N_2} - \frac{\bar{v}_2 (P - P_1^0)}{2{,}303\, RT},$$

ы нанесли их на график против значения $(1 - N_1^2)$ (рис. 1). Точки удовтворительно легли на прямую линию, по наклону которой были определены коэффициенты Генри и A (табл. 3).

Для обработки полученных нами экспериментальных данных по растворимости ацетальдегида в сжатом метане мы воспользовались уравнением Кричевского — Хазановой для растворов полярных жидкостей в неполярных газах [7]:

$$\ln \frac{f_2^0}{K_1} = \frac{N\mu^2}{a^3} \frac{P^0}{RT(P^0 + V_2^0)}, \qquad (3)$$

где f_2^0 — летучесть чистого метана; V_2^0— мольный объем чистого метана; N — число Авогадро; μ — дипольный момент ацетальдегида; a — радиус сферы точечного диполя; P^0 — молекулярная поляризация метана; K_1 — коэффициент Генри для ацетальдегида в газовой фазе.

Значения V_2^0 были взяты нами из работы [4], а значение молекулярной поляризации метана из [8] ($P^0 = 6{,}76$ *см*^{3}).

Коэффициент Генри

$$K_1 = \frac{f'_{1,p}}{N'_1}, \qquad (4)$$

где $f'_{1,p}$ — летучесть ацетальдегида в газовой фазе. Эту величину можно рассчитывать, определив по уравнению со вторым вириальным коэффициентом*

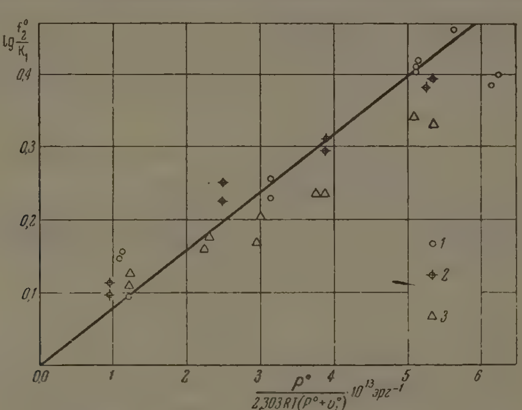


Рис. 2. Проверка уравнения Кричевского—Хазановой: *1* — 1°; *2* — 20°; *3* — 40°С

летучесть ацетальдегида при давлении его насыщенного пара, а затем рассчитав по уравнению Пойнтинга летучесть чистого ацетальдегида при давлении опыта.

Зная летучесть чистого ацетальдегида при давлении опыта, по уравнению:

$$RT \ln f'_{1,p} = RT \ln f^0_{1p,} N_1 + AN_2^2 \qquad (5)$$

рассчитывали летучесть ацетальдегида в газовой фазе. Здесь N_1 и N_2 — соответственно мольные доли ацетальдегида и метана в жидкой фазе, A — коэффициент.

Отложив на графике $\lg f_2^0/K_1$ против $P^0/RT(P^0 + V_2^0)$, мы получили рис. 2, из которого видно, что точки легли на прямую линию с отклонением не более 10—15%, т. е. в тех пределах, которые предусмотрены авторами при выводе этого уравнения. Значение $N\mu^2/a^3$, вычисленное по угловому коэффициенту наклона прямой, равно $7{,}6 \cdot 10^{11}$ *эрг*. По данным М. В. Королевой [9] значение этой величины для метанола равно $7{,}1 \cdot 10^{11}$ *эрг*

* Второй вириальный коэффициент ацетальдегида известен [10].

ВЫВОДЫ

1. Определена растворимость метана в ацетальдегиде при температурах 20 и 40° С и давлениях до 90 *атм*.

2. Растворимость метана в ацетальдегиде передается уравнением ричевского — Ильинской.

3. Определена растворимость ацетальдегида в сжатом метане при мпературах 1,20 и 40° С и давлениях до 110 *атм*.

4. Уравнение Кричевского—Хазановой удовлетворительно передает нные по растворимости ацетальдегида в сжатом метане.

Авторы выражают благодарность И. Р. Кричевскому за ценные советы ри проведении данной работы.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
24.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

. Д. С. Циклис и А. Н. Кофман, Журн. физ. химии, 31, 100, 1957.
. Д. С. Циклис и А. Н. Кофман, Труды ГИАП, № 5, 1955.
. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, ГХИ, 1952.
. Г. Т. Левченко, Журн. физ. химии, 18, 453, 1944.
. И. Р. Кричевский и Г. Д. Ефремова, Журн. физ. химии, 27, 1682, 1953.
. T. E. Smith, R. E. Bonner, Ind. Eng. Chem., 43, 1169, 1951.
. И. Р. Кричевский и Н. Е. Хазанова, Журн. физ. химии, 13, 106, 1939.
. H. H. Uligh, J. G. Kirkwood, F. G. Keyes, Journ. Chem. Phys., 1, 155, 1933.
. И. Р. Кричевский и М. В. Королева, Acta Physicochem. 15, 327, 1941.
. E. A. Alexander, J. D. Lambert, Trans. Farad. Soc., 37, 421, 1941.

GAS-LIQUID EQUILIBRIUM IN THE SYSTEM ACETALDEHYDE-METHANE UNDER HIGH PESSURES

D. S. Tsiklis **and** ***Ya. D. Shvarts*** ***(Moscow)***

Summary

The solubility of methane in acetaldehyde has been determined at temperatures 1,) and 40°C and pressures up to 90 *atm*. The solubility obeys the Krichevskiĭ-Il'inskaya uation. The solubility of acetaldehyde in compressed methane has been determined at 20 and 40°C and pressures up to 110 *atm*. The solubility of acetaldehyde in methane satisfactorily expressed by the equation of Krichevskiĭ and Khazanova.

К ВОПРОСУ ОБ ЭНЕРГИЯХ ДИССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ ОКИСЛО ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

И. В. Вейц и Л. В. Гурвич

Энергия диссоциации является одной из важнейших характеристи молекул, сведения о которой необходимы для решения ряда теоретически и практических задач физики и химии.

За последние годы исследованию энергий диссоциации окислов щелочноземел ных металлов был посвящен ряд работ [1—13]. По принятым методам исследовани они могут быть разделены на две группы: к одной относятся работы, выполненные н основании измерения константы равновесия диссоциации в пламенах [1, 2, 7, 8, 13 к другой — работы, основанные на измерении давлений насыщенных паров [3, 5, 6 9, 11]. Значения энергий диссоциации, полученные различными авторами, приводятся табл. 1. Как видно из таблицы, значения энергий диссоциации CaO и SrO, найденные последней работе Хульда и Лагерквиста [7], и значение D_0(BaO), найденное Джеймсо [13], хорошо согласуются с нашими данными [8]. Значение D_0 (MgO) = 120 *ккал/мол* полученное в работе [1], является, по-видимому, ошибочным, так как авторами был допущены ошибки в расчетах, отмеченные Бревером [4] и в работе [8].

Таблица 1

Энергии диссоциации окислов щелочно-земельных элементов в ***ккал/моль***

Молекула, основное состояние $^1\Sigma$	Измерение констант равновесия диссоциации в пламенах по данным				Измерение давлений насыщенных паров по данным				Теоретич. расчет по данным [12]	Экстраполяция Берджа-Шпонер
	[8]	[1]	[7]	[13]	[3]	[5]	[6]	[11]		
MgO	100,0	120,0	—	—	—	112,8	94,5	—	103,7	76,0
CaO	114,8	120,0	112,7	—	118,6	—	—	—	—	94,0
SrO	111,0	111,0	111,7	—	112,9	—	88,4	—	—	84,0
BaO	138,1	126,8	128,0	134,5	131,2	—	—	130,5	—	157,0

Таким образом, если отбросить данные [1] для MgO, можно сделать вывод, что значения энергий диссоциации окислов щелочноземельных металлов, найденные раз личными авторами на основании измерений в пламенах, удовлетворительно согласуются между собой. Друммонд и Барроу [3] показали, что значения энергий диссоциации CaO, SrO и BaO, найденные методом пламени, находятся в хорошем согласии с данными по давлениям насыщенных паров этих окислов. Значение D_0(MgO) = 100 *ккал/моль* также хорошо согласуется с теплотой сублимации этого окисла, вычисленной по данным Руфа и Шмидта [14].

Однако недавнее исследование теплоты сублимации MgO и SrO [6], выполненное на основании масс-спектрометрических измерений, привело к значительно более низким энергиям диссоциации этих окислов. Согласно данным, полученным в этой работе, окислы MgO и SrO имеют низкие энергии диссоциации, и их пары почти целиком состоят из одноатомных паров соответствующих металлов. В работе [6] было высказано предположение, что в предыдущих исследованиях допускались ошибки при измерении давлений насыщенных паров окислов, так как за давление насыщенного пара окисла принималось суммарное давление окисла и продуктов его диссоциации. В связи с этим мы были вынуждены рассмотреть вопрос о возможных источниках систематических ошибок в измерениях энергии диссоциации окислов щелочноземельных металлов в пламенах.

Напомним, что при исследованиях энергий диссоциации в пламенах предполагается, что металл, вводимый в кислородные пламена, присутствует в газах пламени только в виде окисла и одноатомного газа. Образование в пламенах других соединений металла может привести к систематическим ошибкам в вычисляемых значениях пар-

ьного давления окисла металла и, следовательно, к завышенным значениям энер- диссоциации.

Следует, однако, отметить, что сам по себе метод и в этом случае позволяет опре- ть правильное значение энергии диссоциации, если известны соединения, обра- щиеся в пламени, и известны или могут быть достаточно надежно оценены их энер- диссоциации [15].

Поскольку в работе [8] было показано, что в пламенах щелочноземельные металлы огут существовать в заметных количествах в виде соединений типа Me_2, MeH и MeN, разование многоатомных соединений этих металлов в пламенах, ввиду низкой кон- рации металла, представлялось маловероятным, до самого последнего времени положение о том, что окислы являются основным соединением щелочно-земельных ллов, присутствующим в пламенах, казалось бесспорным.

Однако Джеймс и Сагден [16] при исследовании изменения интенсивности полос лов Ca, Sr и Ba в спектрах изотемпературных пламен $H_2 + O_2 + N_2$ в зависи- и от концентрации H_2 и O_2 высказали предположение, что ряд сложных по струк- полос, приписываемых ранее молекулам окислов [17], в действительности при- ежат молекулам гидроокисей этих металлов типа MeOH.

Это предположение было подтверждено Гейдоном [18], который исследовал спектр умной дуги, содержащей соединения кальция и следы тяжелой и обычной воды, кже спектр дуги в воздухе и спектр водородно-кислородного пламени, содержащих инения кальция. При этом были получены оранжево-красные и зеленые полосы, чник которых длительное время оставался предметом дискуссии. На основании людаемого смещения голов полос в присутствии дейтерия Гейдон [18] показал, что лекулах, которым принадлежат эти полосы, содержится водород. Поскольку самый полос исключает возможность их отнесения к молекулам двухатомного гидрида , очевидно, что они принадлежат молекулам CaOH*. Рассматриваемые полосы ектрах пламен, содержащих Ca, Sr и Ba, имеют интенсивность, сравнимую с ин- ивностью полос окислов соответствующих металлов. Джеймс и Сагден [16] счи- и, что возбуждение полос обусловлено хемилюминесценцией, вызванной образова- м в пламени молекул типа MeOH в возбужденном состоянии при столкновениях икала OH и атомов металла. В этом случае парциальные давления гидроокисей ли быть много меньше парциальных давлений окислов. Однако Гейдон [18] выска- предположение, что излучение гидроокисей является термическим, и так как интен- ость соответствующих полос велика, Гейдон поставил под сомнение данные об ргиях диссоциации окислов щелочноземельных металлов, полученные при исследо- ниях в пламенах, поскольку присутствие гидроокисей металлов в пламенах должно вести к завышенным значениям энергий диссоциации.

СЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ CaO и SrO В ПЛАМЕНИ $CO + O_2$

Энергии диссоциации в пламенах могут исследоваться только при ус- вии, что в газах пламени имеется химическое и термодинамическое равно- сие. При наличии равновесных условий парциальное давление гидро- иси в пламени должно быть пропорционально парциальному давлению дроксила. Поэтому предположение Гейдона [18] об ошибочности данных энергиям диссоциации CaO и SrO, полученных при исследованиях пламенах, может быть проверено, если провести аналогичные исследо- ния в пламени, где гидроксил отсутствует или содержится значительно еньших количествах. Если предположение Гейдона справедливо, то энер- и диссоциации, найденные в таком пламени, должны быть существенно же полученных в предыдущих работах. В связи с этим нами было оведено исследование энергии диссоциации CaO и SrO в пламени $CO + O_2$, котором практически отсутствует водород, а парциальное давление дроксила, образующегося при введении в пламя растворов солей ме- ллов, на 1,5—2,0 порядка ниже парциального давления гидроксила пламенах $C_2H_2 + O_2$ и $H_2 + O_2$.

Энергии диссоциации CaO и SrO в пламени $CO + O_2$ были исследованы по тоду, описанному в [8]. Исходный состав горючей смеси, питающей пламя, температура пламени, вычисленная теоретически, приведены в табл. 2.

В литературе мы не нашли указаний о наличии зоны термического равновесия этом пламени, поэтому температура пламени $CO + O_2$, вычисленная теоретически, ла сопоставлена с измеренной экспериментально. Температура газов во внешнем нусе пламени на расстоянии нескольких миллиметров над зоной реакции определя- сь на основании измерения относительных интенсивностей линий лития, вводимого

* Недавно аналогичные данные были получены для SrOH и BaOH [19—21].

Таблица

Состав исходной горючей смеси и температура и состав продуктов сгорания пламени $CO + O_2$

T °K	Состав исходной горючей смеси, *моль*			Состав, продуктов сгорания, *атм*							
	CO (газ)	O_2 (газ)	H_2O (ж)	$p_O\cdot 10^3$	$p_{O_2}\cdot 10^1$	$p_H\cdot 10^3$	$p_{H_2}\cdot 10^4$	$p_{OH}\cdot 10^3$	$p_{H_2O}\cdot 10^3$	$p_{CO}\cdot 10^1$	$p_{CO…}\cdot 10^1$
2965	2,00	1,00	$1,33\cdot 10^{-2}$	3,87	1,51	1,64	1,35	6,10	1,33	3,43	4,59

в пламя в виде раствора его хлористой соли. Для измерений были выбраны линии лит $\lambda = 4972$, 4603 и 4132 Å. Вероятности переходов для этих линий были любезно пр ставлены нам Н. Н. Соболевым и А. Г. Свиридовым. Спектр пламени фотографировал на спектрографе ИСП-51 с камерой $f = 270$ *мм* при ширине щели 0,1 *мм*. Пла отображалось на щели спектрографа в натуральную величину конденсорной линз с фокусным расстоянием, равным 50 *мм*. Тщательно проверялось равномерное зап нение светом источника объектива коллиматора и призменной системы спектрограф

Учитывались дисперсия и увеличения спектрографа в различных областях спект где расположены исследуемые линии лития. В качестве источника сравнения приме лась температурная вольфрамовая лампа накаливания марки ЛТ - 1. Для постро ния кривой почернения в области длин волн изучаемых линий на фотопластинку на сились марки почернения. Фотографирование велось на пластинках «Изохром», вып скаемых фирмой «Агфа». В результате измерений температура пламени $CO + O_2$ бы найдена равной 2990 ± 40 °К. Это значение температуры в пределах ошибки опы совпадает с равновесной температурой пламени, рассчитанной теоретически (см. табл. в предположении, что энтальпия исходной горючей смеси при комнатной температу равна энтальпии продуктов сгорания, суммарное давление которых равно 1 *атм*. Т самым можно считать, что в пламени окиси углерода с кислородом осуществляют условия термического возбуждения атомов металла, и, следовательно, парциальн давление металла в пламени может быть измерено по интенсивности линий ато в спектре пламени $CO + O_2$.

В табл. 3 приведены значения парциальных давлений атомов и оки лов Sr и Ca, констант равновесия реакций диссоциации и энергии ди социации окислов стронция и кальция, найденные описанным ранее методо [8] в пламени $CO + O_2$. Если бы парциальные давления гидроокис

Таблица 3

Вычисление энергий диссоциации CaO и SrO

Молекула	T °K	p_M	$p_{\Sigma, M}$	p_{MO}	p_O	K_p	$\Delta\Phi^*$	D_0, *ккал*/…
		в *атм*						
CaO	2965	$6,83\cdot 10^{-10}$	$4,19\cdot 10^{-8}$	$2,121\cdot 10^{-8}$	$3,874\cdot 10^{-2}$	$6,418\cdot 10^{-4}$	24,67	116
SrO	2965	$6,40\cdot 10^{-10}$	$4,19\cdot 10^{-8}$	$4,125\cdot 10^{-8}$	$3,874\cdot 10^{-2}$	$6,014\cdot 10^{-4}$	24,46	115

щелочноземельных металлов в пламенах были сравнимы с парциальны давлениями их окислов, энергии диссоциации, найденные в пламени $CO + O_2$, должны были быть значительно ниже найденных в других пламена Однако сравнение полученных в пламени $CO + O_2$ значений D_0 с прив денными в табл. 1 значениями D_0 окислов, найденными в пламена ацетилена и водорода с кислородом и воздухом, показывает, что они с впадают в пределах ошибок опыта, а для Sr даже превосходят эту величин Таким образом предположение Гейдона о том, что молекулы гидроокис щелочноземельных металлов играют существенную роль в равновеси в условиях высокотемпературных пламен, неверно.

Недавно Сагден и Велер [22], исследуя в водородно-кислородных предварительно смешанных пламенах ионизацию, вызванную введением в пламя растворов солей щелочноземельных элементов, пришли к выводу, что наблюдаемая величина ионизации и ее зависимость от температуры могут быть объяснены лишь в предположении, что в пламени присутствуют ионы типа $(MeOH)^+$. Они имеют замкнутую электронную оболочку типа инертного газа, аналогично молекулам гидроокисей щелочных элементов и молекулам окисей щелочноземельных металлов, поэтому авторы работы считают, что ионы $(MeOH)^+$ могут быть относительно стабильными. Поскольку в пламени парциальное давление ионов $(MeOH)^+$ так же, как и молекул MeOH, должно зависеть от парциального давления гидроксила, что не наблюдалось нами при измерениях в пламенах самого различного состава, можно предполагать, что их количества в пламенах достаточно малы, чтобы их можно было не учитывать при определении энергии диссоциации окислов.

Таким образом предположение о том, что завышенность данных по энергиям диссоциации, полученных при исследованиях в пламенах, по сравнению с найденными другими методами, обусловлена систематическими ошибками из-за пренебрежения образованием каких-либо соединений этих металлов, может быть отвергнуто. В связи с этим следует кратко рассмотреть вопрос о надежности данных по теплотам сублимации MgO, CaO, SrO и BaO, полученных в работах [5, 6, 11] соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ ДАННЫХ ПО ЭНЕРГИИ ДИССОЦИАЦИИ ОКИСЛОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

В первой из этих работ, выполненной Бревером и Портером [5], теплота сублимации MgO определялась двумя методами: при помощи измерения давления насыщенных паров эффузионным методом Кнудсена и по изменению интенсивности полос MgO при нагревании твердой окиси в печи Кинга по методике, разработанной ранее Бревером с сотрудниками [23].

Найденные таким образом значения хорошо согласовались между собой, хотя точность второго метода невелика, и погрешности в найденном при его помощи значении теплоты сублимации могут превышать по оценке Портера 20 *ккал/моль*. Следует отметить, что специальный теоретический расчет, проведенный авторами [5], показал, что в условиях их эффузионных опытов окись магния испаряется практически полностью в виде окиси MgO, а равновесное давление атомарного магния должно быть ничтожно. Найденное таким образом в [5] значение $D_0(MgO) = 112{,}8$ *ккал/моль* превышает полученное нами на 13 *ккал*, что значительно превосходит величину возможной погрешности наших данных.

Через несколько месяцев после опубликования рассмотренной работы Портером совместно с Чапка и Инграмом [6] были опубликованы результаты масс-спектрометрического исследования теплоты сублимации MgO и SrO. В этой работе авторы пришли к прямо противоположному выводу о продуктах сублимации окиси магния и на основании измерения ионизационных токов Mg^+ и MgO^+ приняли, что твердая окись магния практически полностью испаряется в виде атомарного магния. К аналогичному выводу приходят они и в отношении Sr, рекомендуя следующие значения теплот сублимации и энергий диссоциации этих соединений.

$$\Delta H^0_{298\,\text{субл}}(SrO) = 150{,}5 \text{ ккал/моль}; \quad D_0(SrO) = 88{,}2 \text{ ккал/моль};$$

$$\Delta H^0_{298\,\text{субл}}(MgO) \geqslant 144{,}7 \text{ ккал/моль}; \quad D_0(MgO) \leqslant 95 \text{ ккал/моль}.$$

Авторы этой работы не обсуждают причин столь резкого расхождения в интерпретации состава паров над твердой окисью магния и не указывают источников возможных ошибок в результатах расчетов, проведенных в первой работе. Следует также отметить, что при масс-спектрометрическом исследовании в парах над окисью магния наблюдалось значительно

большее количество атомарного магния по сравнению с кислородом Сами авторы исследования отмечают, что это свидетельствует о восстановлении окиси магния в кнудсеновских ячейках. Кроме того, при обработке экспериментальных данных, авторами были сделаны некоторые произвольные допущения, в частности о том, что поперечные сечения ионизации Mg, MgO, Sr, SrO и Ag равны. Ошибочность принимаемого ими значения D_0 (SrO) может быть показана также следующим образом. На основании приведенных в работе данных по отношению ионизационных токов Sr^+, SrO^+ и O_2^+ может быть вычислена константа равновесия реакции $SrO \rightleftarrows Sr + {}^1/_2\, O_2$, если, следуя авторам работы, принять равенство поперечных сечений ионизации Sr, SrO и O_2. Найденному таким образом значению константы равновесия ($1{,}8 \cdot 10^3$) соответствует энергия диссоциации D_0(SrO)= 103 *ккал/моль*, вместо 88 *ккал/моль*, принятой авторами [6]. Если же принять величину D_0(SrO) = =88 *ккал/моль*, то получаем значение $K_p \sim 1 \cdot 10^6$, которое, по-видимому, никак не может быть увязано с наблюдаемыми отношениями ионизационных токов. В то же время константа равновесия реакции $SrO \rightleftarrows Sr + {}^1/_2 O_2$, вычисленная по найденному нами значению D_0(SrO) = 111 *ккал/моль*, равна при этой температуре $3 \cdot 10^2$, т. е. учитывая сделанные выше допущения, находится в удовлетворительном согласии с наблюдаемым отношением ионизационных токов.

Таблица 4

Рекомендуемые значения энергий диссоциации окислов щелочноземельных элементов

Молекула	D_0, *ккал/моль**
MgO	100,0±3
CaO	115,0±3
SrO	111,0±3
BaO	135,0±3

* Предполагается, что основным электронным состоянием молекул окислов является $^1\Sigma$ состояние.

В отношении последней работы Инграма, Чапка и Портера [11], посвященной исследованию теплоты сублимации окиси бария, следует отметить, что в ней были приняты определенные предосторожности, позволившие избежать ошибок, допущенных в предыдущей работе. В частности, была изучена зависимость изменения ионного тока Ba^+ от температуры, а также экспериментально определены поперечные сечения ионизации Ba и BaO. Вычисленное на основании полученных данных двумя методами значение D_0(BaO) = 130,5 + 5,0 *ккал/моль* согласуется в пределах ошибок экспериментальных данных со значением, найденным нами, а также с величинами, полученными другими авторами при исследованиях в пламенах. В табл. 4 приведены значения энергий диссоциации MgO, CaO, SrO и BaO, являющиеся, по нашему мнению, наиболее надежными в настоящее время. Значение D_0(BaO) принято по данным Джеймса [13], которые согласуются в пределах ошибок эксперимента со значениями энергии диссоциации этой молекулы, найденными нами [8] и в работе [11]. Следует отметить, что при определении энергии диссоциации BaO мы использовали для перехода $6^1P_1 - 6^1S_0$ значение вероятности перехода $A = 1{,}51 \cdot 10^8$ сек.$^{-1}$ ($f = 2{,}1$), найденное [24]. Если принять другое значение вероятности перехода $A = 8{,}67 \cdot 10^{+7}$ сек.$^{-1}$($f = 1{,}20$) [25], то наши экспериментальные данные приводят к значению D_0(BaO) = 135,7 + 3,0 *ккал/моль*, т. е. практически совпадающему с величиной, приведенной в табл. 4

ВЫВОДЫ

1. Исследованы энергии диссоциации CaO и SrO на основании измерения констант равновесия их диссоциации в пламени CO + O_2, в котором парциальное давление гидроксила существенно меньше, чем в других пламенах с температурой ~3000° K. В результате сопоставления значений D_0(CaO) и D_0(SrO), полученных при исследованиях в пламенах с различным содержанием гидроксила, показано, что присутствие молекул

OH и SrOH не влияет на определяемые значения энергий диссоциации исслов кальция и стронция.

2. Показано, что температура газов во внешнем конусе пламени CO + O_2, измеренная по методу Орнштейна, хорошо согласуется с равновесной температурой, вычисленной теоретически.

3. На основании анализа данных об энергиях диссоциации молекул ислов щелочноземельных металлов, полученных разными методами, казано, что наиболее точные значения получены на основании исследония равновесия диссоциации соответствующих окислов в пламенах.

Институт горючих ископаемых Москва

Поступила 27. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

L. Huldt, A. Lagerqvist, Ark. f. Fysik, 2, 333, 1950.
L. Huldt, Dissertation, Upsala, 1948.
R. Barrow, L. Drummond, Trans. Farad. Soc., 17, 1275, 1951.
L. Brewer, Chem. Rev., 52, 1, 1953.
L. Brewer, R. Porter, Journ. Chem. Phys., 22, 1867, 1954.
R. Porter, M. Inghram, W. Chupka, Journ. Chem. Phys., 23, 1347, 1955.
L. Huldt, A. Lagerqvist, Zs. Naturforsch., 9a, 991, 1954.
И. В. Вейц, Л. В. Гурвич, Оптика и спектроскопия, 1, 22, 1956.
L. Drummond, R. Barrow, Trans. Farad. Soc., 49, 599, 1953.
A. Lagerqvist, Ark. f. Fysik, 7, 473, 1954.
M. Inghram, N. Chupka, R. Porter, Journ. Chem. Phys., 23, 2159, 1955.
R. Gaspar, P. Csaviszky, Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 5, 65, 1955.
L. James, Thesis, Cambridge, 1954.
O. Ruff, P. Schmidt, Zs. anorg. Chem., 117, 172, 1921.
И. В. Вейц, Л. В. Гурвич, ДАН, 108, 659, 1956.
G. James, T. M. Sugden, Nature, 175, 333, 1955.
Р. Пирс, А. Г. Гейдон, Отождествление молекулярных спектров, ИЛ, М., 1949.
A. G. Gaydon, Proc. Roy. Soc., A231, 437, 1955.
L. Huldt, A. Lagerqvist, Naturwissensch., 42, 365, 1955.
B. Kleman, B. Liljeqvist, Ark. f. Fysik, 9, 377, 1955.
M. Charton, A. G. Gaydon, Proc. Phys. Soc., 69A, 520, 1956.
T. M. Sugden, R. C. Wheeler, Disc. Farad. Soc., No. 19, 76, 1955.
L. Brewer, Gilles, Jenkins, Journ. Chem. Phys., 16, 797, 1948.
G. Wessel, Zs. Phys., 126, 440, 1949.
A. M. Kruithof, G. A. Smit, Physica, 11, 129, 1944.

N THE DISSOCIATION ENERGIES OF OXIDE MOLECULES OF THE ALKALINE EARTH ELEMENTS

I. V. Veits and *L. V. Gurvich* (*Moscow*)]

Summary

The dissociation energies of CaO and SrO have been determined by measuring e reaction equilibrium constant of dissociation reaction in the CO + O_2 flame, ere the partial pressures of the hydroxyl are much lower than in other flames having emperature of about 3000°K. By comparing the values of D_0(CaO) and D_0(SrO), obtained th varying hydroxyl content in the flame, it has been found that the presence of OH or SrOH molecules has no influence on the dissociation energy of calcium oxide strontium oxide respectively.

The temperature of the gases in the external cone of the CO + O_2 flame, measured cording to Ornstein, is in good agreement with the theoretically computed equilibrium nperature.

Analysis of data obtained by different methods has shown that the most accurate lues have been secured by the experiments in which the dissociation of the respective ides was carried out in the flame, and the equilibrium of this reaction was investigated.

УПРУГОСТЬ И ПЛОТНОСТЬ ПАРА РАСТВОРОВ ХЛОРНОГО ОЛОВА В ЭТИЛ,- *н*-БУТИЛ -И *изо*-АМИЛАЦЕТАТАХ

Ю. Н. Вольнов

Системы, образуемые хлорным оловом со сложными эфирами, изучались различными методами.

Пфейффер [1] выделил препаративным методом ряд соединений хлорного олова со сложными эфирами.

Внутреннее трение, плавкость и электропроводность систем, хлорное олово — сложные эфиры, изучены Н. С. Курнаковым и Э. Б. Штерниным [2]. Н. С. Курнаков и Н. К. Воскресенская [3] изучили системы, образованные $SnCl_4$ и сложными эфирами, калориметрическим методом. В этих системах установлено образование прочных комплексных соединений $SnCl_4 \cdot 2CH_3COOR$, где R — спиртовый остаток.

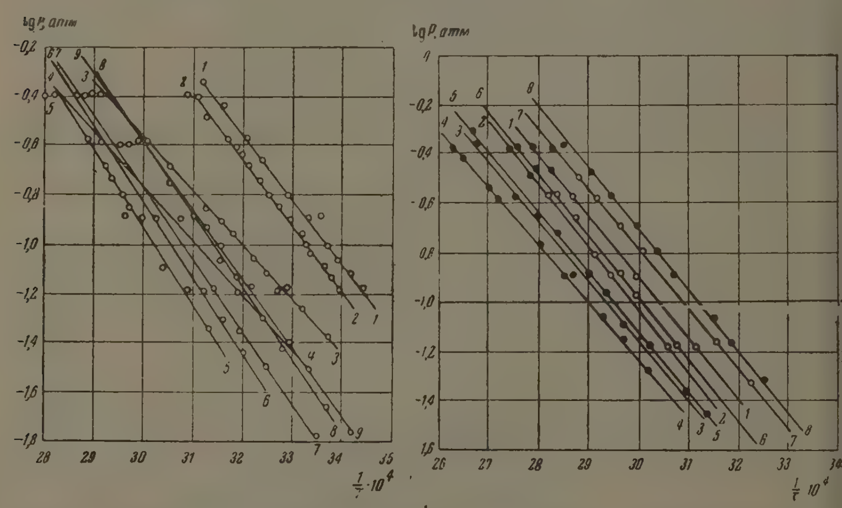


Рис. 1. Система $SnCl_4$—$C_2H_5OCOCH_3$: *1* — 5; *2* — 150; *3* — 25,0; *4* — 30,0; *5* — 33,4; *6* — 35,0; *7* — 40,0; *8* — 50,0; *9* — 80,0 мол.% $SnCl_4$

Рис. 2. Система $SnCl_4$— $C_4H_9OCOCH_3$: *1* — 10,0; *2* — 20,0; *3* — 30,0; *4* — 33,3; *5* — 35,0; *6* — 45,0; *7* — 60,0; *8* — 80,0 мол.% $SnCl_4$

Нами изучались упругость и плотность пара систем, образованных хлорным оловом с этил-, *н*-бутил- и *изо*-амилацетатами.

Упругость пара вышеуказанных систем изучалась по точкам кипения в приборе Свентославского [4,5]. Давление в приборе создавалось сухим воздухом и варьировалось от 25 до 500 *мм* рт. ст.

Полученные данные представлены на рис. 1—6. В пределах ошибок опыта зависимость логарифма давления пара (рис. 1—3) от обратной температуры по абсолютной шкале оказывается линейной и может быть представлена уравнением

$$\lg P = a - \frac{b}{T}.$$

Значения a и b для различных концентраций хлорного олова в изу-
ных системах приведены в табл. 1

Таблица 1

Система $SnCl_4-C_2H_5OCOCH_3$			Система $SnCl_4-C_4H_9OCOCH_3$			Система $SnCl_4-C_5H_{11}OCOCH_3$		
...держание $SnCl_4$, мол. %	a	b	Содержание $SnCl_4$, мол. %	a	b	Содержание $SnCl_4$, мол. %	a	b
5,0	7,7	2580	10,0	6,24	2381	5,0	8,35	3125
15,0	7,86	2666	20,0	6,12	2381	18,0	7,93	3030
25,0	5,98	2182	30,0	5,83	2325	25,0	7,31	2857
30,0	4,82	1886	33,3	5,59	2272	30,0	6,90	2777
33,4	8,17	3030	35,0	6,02	2381	33,3	6,30	2631
35,0	8,66	3125	45,0	6,17	2381	35,0	4,65	1960
40,0	11,48	4000	60,0	6,35	2380	40,0	4,86	2000
50,0	12,26	4166	80,0	9,21	3226	50,0	4,93	1944
80,0	11,8	4000				60,0	4,63	1818
						80,0	4,49	1754

Скачкообразное изменение a и b при содержании хлорного олова около
3 мол. % на рис. 1—3 отражено изменением наклона и расположением
имых и отвечает образованию в системе устойчивого соединения

$$SnCl_4 \cdot 2CH_3COOR, \text{ где } R - C_2H_5,\ C_4H_9,\ C_5H_{11}.$$

и концентрациях ниже 33,33 мол% $SnCl_4$ в системах содержится из-
ток ацетата, при более высоких — избыток хлорного олова.

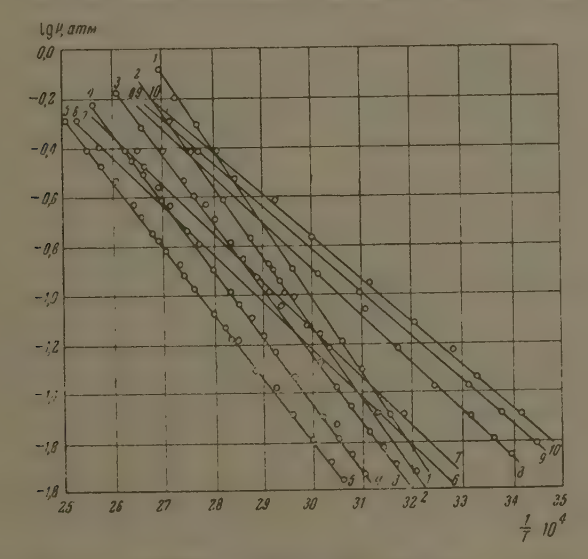


Рис. 3. Система $SnCl_4-C_5H_{11}OCOCH_3$: *1* — 5,0; *2* — 18,0; *3* — 25,0; *4* — 30,0; *5* — 33,3; *6* — 35,0; *7* — 40,0; *8* — 50,0; *9* — 60,0; *10* — 80,0 мол.% $SnCl_4$

На рис. 4—6 представлены изобары точек кипения смесей, содержащих
зличное количество хлорного олова. Содержанию $SnCl_4$ в 33,33 мол. %
ответствует максимум изобар точек кипения.

Плотность пара растворов хлорного олова в этил-, *н*-бутил- и *изо*-
илацетате определялись по методу Мейера. В рубашке прибора поме-

щался либо кипящий нитробензол, либо кипящий бромбензол, соответственно чему плотность пара определялась при температурах 209 и 155° С. По плотности рассчитывался молекулярный вес пара.

Полученные данные приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Содержание $SnCl_4$, мол. %	Найденные молекулярные веса пара					
	Система $SnCl_4—C_2H_5OCOCH_3$		Система $SnCl_4—C_4H_9OCOCH_3$		Система $SnCl_4—C_5H_{11}OCOCH_3$	
	155° C	209° C	155° C	209° C	155° C	209° C
0	87	89	115	117	128	131
10,00	135	120	182	150	180	162
20,00	220	195	267	230	220	206
30,00	312	280	360	329	290	263
33,33	350	338	385	363	332	294
40,00	335	330	366	354	327	291
60,00	308	305	332	318	302	283
80,00	287	285	298	292	283	275
100,00	271	269	270	268	269	270

Максимальная плотность пара во всех изученных системах наблюдалась при содержании хлорного олова в 33,33 мол. %. Повторные опыты показали, что погрешность определения не превышала 4%. Образующееся

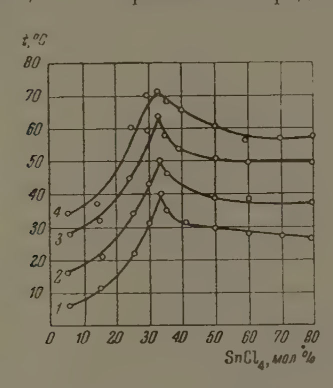


Рис. 4. Изобары точек кипения смесей $SnCl_4$ — $C_2H_5OCOCH_3$: *1* — 50; *2* — 100; *3* — 200; *4* — 300 *мм* рт. ст.

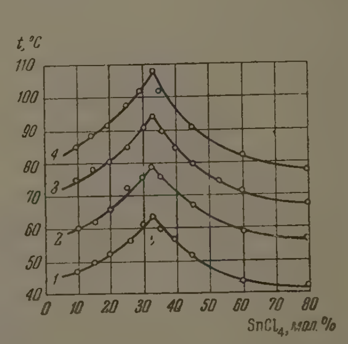


Рис. 5. Изобары точек кипения смесей $SnCl_4$ — $C_4H_9OCOCH_3$: *1* — 50; *2* — 100; *3* — 200; *4* — 300 *мм* рт. ст.

в системе соединение $SnCl_4 \cdot 2CH_3COOR$ не диссоциировало полностью и в парах при температуре опыта. Считая, что найденные понижения значения молекулярного веса для содержания в системе 33,33 мол. % SnCl

Таблица 3

Система	155° C		209° C	
	x	$K \cdot 10^2$	x	$K \cdot 10^2$
$SnCl_4—C_2H_5OCOCH_3$	0,296	3,7	0,345	6,3
$SnCl_4—C_4H_9OCOCH_3$	0,327	5,2	0,393	10
$SnCl_4—C_5H_{11}OCOCH_3$	0,542	36,4	0,652	79,5

отив теоретически рассчитанных для $SnCl_4 \cdot 2CH_3COOR$ обусловливается диссоциацией соединения по уравнению:

$$SnCl_4 \cdot 2CH_3COOR \rightleftarrows SnCl_4 + 2CH_3COOR,$$

принимая количество оставшегося недиссоциированного соединения $Cl_4 \cdot 2CH_3COOR$ за $1-x$, а количество образовавшегося при диссоциации Cl_4 и CH_3COOR соответственно x и $2x$, могли рассчитать x по уравнению:

$$x = \frac{3}{2}\left(1 - \frac{M_п}{M_т}\right),$$

$M_п$ — найденный молекулярный вес ра, а $M_т$ — рассчитанный для $SnCl_4 \cdot$ CH_3COOR.

Зная x, мы рассчитали K диссоциации уравнению

$$K = \frac{[SnCl_4]\cdot[CH_3COOR]^2}{[SnCl_4\cdot 2CH_3COOR]} = \frac{x^3}{1-x}.$$

Результаты расчета приводятся в бл. 3.

Как видно из данных, устойчивость мплексного соединения уменьшается с еличением температуры и молекулярго веса ацетата.

Оценивая точность определения плотсти пара, следует отметить хорошую спроизводимость данных. Разброс точек превышал 5—10%.

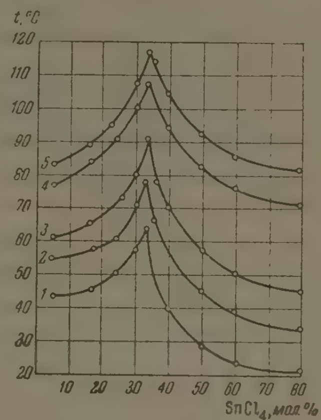


Рис. 6. Изобары точек кипения смесей $SnCl_4$ —C_5H_{11}-$OCOCH_3$: *1* — 25; *2* — 50; *3* — 101; *4* — 200; *5* — 300 *мм* рт. ст.

При определении упругости пара по Свентославскому возможны стематические ошибки вследствие перегрева жидкости. Удовлетворильное наложение опытных данных, полученных как при повышении, к и при понижении температуры, указывает, что погрешность, по-видиму, не превышает 5—10%.

ВЫВОДЫ

1. Изучена зависимость плотности и упругости пара растворов хлорного ова в этил, *н*-бутил- и *изо*-амилацетатах.

2. Установлено, что минимумы изотерм упругости пара, максимумы обар температур кипения и максимумы плотности пара соответствуют держанию хлорного олова в смеси 33,33 мол. %.

3. Дано объяснение найденных зависимостей упругости и плотности ра от концентрации раствора.

4. Оценена величина контанты диссоциации комплексных соединений орного олова с этил-, *н*-бутил и *изо*-амилацетатами в паровой фазе при мпературах 155 и 209° С.

Ленинградский технологический институт холодильной промышленности

Поступила 30.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, Stuttgart, 1922.
Н. С. Курнаков и Э. Б. Штернин, Изв. Сектора физ. хим. анализа АН СССР, 13, 135, 1940.
Н. С. Курнаков и Н. К. Воскресенская, Изв. АН СССР, сер. хим., № 3, 439, 1936.
Э. А. Морган, Лабораторная техника в органической химии, Госхимиздат, 1941, стр. 56.
Ю. Н. Вольнов, Журн. общ. химии, 9, 2269, 1939.

THE VAPOR PRESSURES AND VAPOR DENSITIES OF SOLUTIONS OF TIN CHLORIDE IN ETHYL *n*-BUTYL AND *iso*-AMYL ACETATES

Yu. N. Vol'nov (Leningrad)

Summary

The relationship between the vapor densities and vapor pressures of solutions of ti chloride in ethyl, *n*-butyl and *iso*-amyl acetates has been investigated. It has been foun that the minima in the vapor pressure isotherms, the maxima in the boiling point isobar and the maximum vapor pressures correspond to a 33.3% tin chloride content in th mixture. An interpretation has been proposed of the relationships between the vapor den sities and pressures and the solution concentration.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТИ И ПАРА В СИСТЕМЕ АЗОТ—МЕТАН

В. Г. Фастовский и Ю. В. Петровский

Данные о равновесных составах жидкости и пара в системе азот—тан, особенно при повышенных давлениях, представляют значительный терес для техники разделения некоторых газовых смесей, в частности ксового и природного газов.

Впервые система азот — метан изучалась Мак-Таггартом и Эдвардсом [1], которые лучили данные о равновесии при атмосферном давлении, пользуясь статическим мето-. Изучалось также равновесие до давления 10 *ата* [2]; циркуляционным методом ли получены данные о равновесии при шести различных температурах в области 8 — 132,9° К [3]. Термодинамический анализ результатов последней работы [3] являет целый ряд несоответствий, а опытные точки характеризуются большим раз-сом, что делает сомнительной достоверность опытных данных. Исследовано [4] вновесие жидкости и пара для природного газа, содержавшего в среднем 79 мол. % ана, 10 мол. % азота, 6 мол. % этана, 4 мол. % пропана и незначительные имеси тяжелых углеводородов. На основании обработки опытных данных построены фики, выражающие значения констант фазового равновесия для азота, метана и на при давлениях до 70 *кг/см²* при температурах до 100° С.

Неполнота данных о фазовом равновесии в системе азот — метан и недостаточ- их надежность определили целесообразность настоящего исследования, выполнен-о на установке [5].

Уже после выполнения работы нам удалось познакомиться с другими исследова-ями, опубликованными в малораспространенном издании [6, 7]. В этих работах, а из которых была выполнена циркуляционным методом, а другая так называе-м лейденским методом [8], охвачена широкая область давлений (до 50 *кг/см²*) и тем-атур (до 170° К); результаты обеих работ удовлетворительно согласуются между ою. Сопоставление результатов, полученных нами, с данными указанных работ 6, 7] произведено ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная установка и методика работы детально описаны нами ранее [5].

Чистые газы. Метан очищался от углекислоты под давлением при помощи твора едкого натра, через который барботировал газ. Для удаления водяных паров римесей тяжелых углеводородов газ пропускался через слой активированного угля температуре 0°. При такой системе очистки газ мог содержать примеси только та, который добавлялся к метану при составлении смесей.

Азот подвергался очистке от примеси кислорода на активной меди при 400÷500°С; ольная примесь аргона не могла оказать влияния на результаты исследования.

Состав отобранных проб жидкости и пара определялся методом измерения относи-ьной плотности газовой смеси [9]; точность анализа для азото-метановых смесей нивается в ±0,5%.

Опытные данные. Определение равновесных составов жидкости ара производилось для семи различных смесей. Опытные данные пред-влены в табл. 1.

Методика обработки данных изложена нами ранее [5]. На рис. 1 приве-а зависимость $\lg\pi = f(1/T)$ для семи изученных смесей: опытные точки каждой смеси ложатся на прямые, располагающиеся между линиями чистых азота и метана. При помощи рис. 1 построены кривые $T = \varphi(x)$ указанных пяти давлений, на основании которых вычислены равновес- составы пара [10] и построены кривые $T = \psi(y)$ для тех же давлений . 2. Рассчитанные значения содержания легколетучего компонента жидкости x и в паре y приведены в табл. 2.

Таблица 1

Равновесные составы, мол. % N_2		Давление абсолютное, $кг/см^2$	Температура, °K	Равновесные составы, мол. % N_2		Давление абсолютное, $кг/см^2$	Температура, °K
x	y			x	y		
7,4	38,0	16,0	149,50	45,3	96,4	2,08	89,75
7,6	43,6	11,0	140,25	57,8	94,8	16,0	120,10
7,5	52,0	8,0	131,15	57,8	95,2	11,0	111,70
7,3	59,0	5,0	121,35	58,1	95,4	8,0	107,15
7,6	73,6	2,09	106,10	58,0	96,6	5,0	99,15
12,2	54,0	16,0	143,90	58,2	97,4	2,47	90,55
11,9	59,2	11,0	133,75	79,7	97,8	16,0	115,50
12,2	66,0	8,0	126,05	79,6	98,0	11,0	108,50
11,8	72,0	5,0	116,50	79,6	98,2	8,0	103,20
11,9	83,2	2,22	103,00	79,7	98,5	5,0	96,35
24,8	77,6	16,0	133,20	79,4	98,4	5,0	96,45
25,0	81,4	11,0	124,10	79,6	98,8	2,03	85,50
25,0	84,4	8,0	116,20	79,7	99,1	1,65	83,30
24,9	90,0	5,0	108,15	82,2	98,6	16,0	114,30
25,2	92,8	2,12	95,10	82,5	98,6	11,0	107,80
45,6	90,0	16,0	124,00	82,4	98,8	8,0	102,10
45,5	92,0	11,0	116,55	82,4	99,0	5,0	95,90
45,5	93,4	8,0	110,30	82,5	99,5	1,48	81,80
45,6	93,2	5,0	101,45				

Таблица 2

Содерж. N_2 в жидкости, x мол. %	$\pi = 2,0$ $кг/см^2$ абс.		$\pi = 5$ $кг/см^2$ абс.		$\pi = 8$ $кг/см^2$ абс.		$\pi = 11$ $кг/см^2$ абс.		$\pi = 16$ $кг/см^2$ абс.	
	T, °K	Содерж. N_2 в паре, y, мол. %	T, °K	Содерж. N_2 в паре, y, мол. %	T, °K	Содерж. N_2 в паре, y, мол. %	T, °K	Содерж. N_2 в паре, y, мол. %	T, °K	Содерж. N_2 в паре, y, мол. %
0,0	120,2	0,0	134,6	0,0	143,4	0,0	149,9	0,0	158,4	0,0
1,0	115,2	30,0	132,2	15,6	140,6	14,0	148,8	7,0	157,2	6,0
2,0	112,8	42,8	130,0	26,2	138,6	22,8	147,3	14,8	155,8	12,8
3,0	111,0	51,6	128,0	36,8	136,8	31,2	145,8	21,2	154,4	19,6
5,0	108,0	64,0	125,0	49,0	134,0	43,0	143,0	33,2	151,9	30,0
7,0	105,5	75,0	122,2	58,4	131,7	51,2	140,0	43,4	149,5	38,6
10,0	102,8	80,7	118,6	68,6	128,7	61,0	136,4	55,8	147,1	49,2
20,0	96,6	91,0	111,0	84,5	119,8	79,8	126,7	76,8	136,1	71,7
30,0	92,0	94,7	105,9	90,8	114,5	88,0	121,3	85,8	130,4	82,9
40,0	89,9	96,3	103,1	93,9	111,2	92,1	117,5	90,8	125,9	88,8
50,0	88,5	97,3	100,9	95,7	108,6	94,6	114,5	93,7	122,2	92,6
60,0	87,2	98,0	99,2	97,0	106,5	96,4	112,4	95,9	119,8	94,5
70,0	86,1	98,6	97,8	98,1	104,6	97,5	110,2	97,3	117,5	97,0
80,0	85,0	99,2	96,3	98,7	102,9	98,6	108,2	98,5	115,2	98,3
90,0	84,0	99,6	94,8	99,4	101,3	99,0	106,3	99,4	112,9	99,3
100,0	83,4	100,0	93,7	100,0	100,0	100,0	104,7	100,0	111,0	100,0

Таблица 3

Общее давление $кг/см^2$ абс.	2,0	5,0	8,0	11,0	16,0
Значение коэффиц. уравнения $A=B$	0,31994	0,20323	0,14011	0,11347	0,04680

В табл. 3 приведены значения коэффициентов A и B модифицированного авнения ван-Лаара [10] для пяти различных давлений; пользуясь ими, жно вычислить состав равновесного пара y для любого выбранного соава жидкости x на основании уравнений (5) — (7), приведенных в предствующей работе [5].

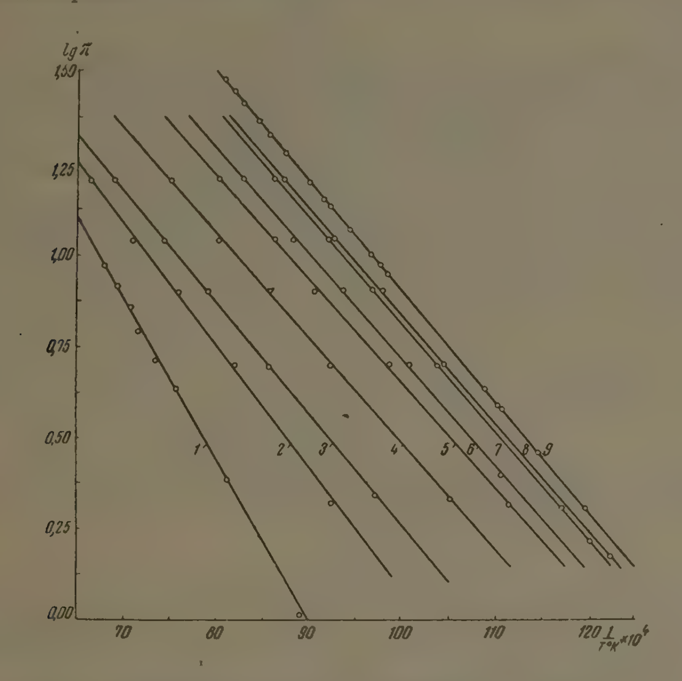


Рис. 1. Система азот — метан: *1* — чистый CH_4; *2* — смесь с 7,5 мол.% N_2; *3* — смесь с 12 мол.% N_2; *4* — смесь с 25 мол.% N_2; *5* — смесь с 45,5 мол.% N_2; *6* — смесь с 58 мол.% N_2; *7* — смесь с 79,6 мол.% N_2; *8* — смесь с 82,4 мол.% N_2; *9* — чистый N_2

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Система азот—метан обнаруживает значительные отклонения от зако- идеальных растворов, вследствие чего применение законов Рауля- льтона для расчетного определения составов равновесных жидкости ара недопустимо.

Таблица 4

емпература, °K	Давление, кг/см² абс.	Состав жидкости, x, мол. % N_2		Состав пара, y, мол. % N_2	
		Наши данные	Данные [3]	Наши данные	Данные [3]
89,8	2,0	40,8	15,0	96,4	79,0
100,0	5,0	54,0	41,5	96,0	91,0
110,0	5,0	21,6	6,0	85,2	54,0
110,0	8,0	44,4	30,2	93,2	82,5
119,9	8,0	20,0	10,0	79,6	—
129,9	11,0	16,2	9,0	90,4	52,0
132,9	16,0	25,6	18,5	78,4	58,0

Из опубликованных работ наиболее полные данные о равновеси в системе азот—метан содержатся в [6, 7]; поэтому представлялось целесообразным сопоставить полученные нами результаты с данными этих исследователей, что потребовало дополнительной обработки данных для построения изобар $T - x - y$, соответствующих исследованным нами давлениям. Было установлено, что кривые насыщенной жидкости $T = \varphi(x)$ совпадают весьма близко, а кривые насыщенного пара $T = \psi(y)$ несколько расходятся: в наших опытах содержание азота в паровой фазе оказывалось неизменно выше (в отдельных случаях на 5%), чем в [6, 7]. Причины такого расхождения нам неясны. Следует, однако, заметить, что данные работ [6, 7] приводят для ряда опытных точек к значениям коэффициента активности для одного из компонентов >1, а для другого <1. Возможно, что причиной этого является погрешность анализа.

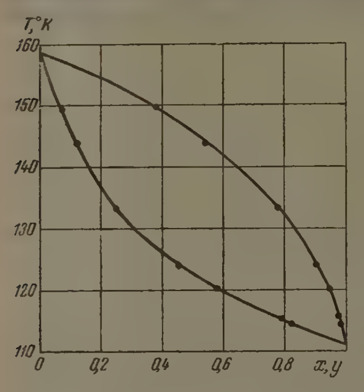


Рис. 2. Зависимости $T=\varphi(x)$ и $T=\psi(y)$ при 61 *ата*

Данные [3] плохо согласуются как с нашими, так и с данными, приведенными в [6, 7]: это касается зависимости $T = \varphi(x)$, и в особенности, зависимости $T=\psi(y)$ и иллюстрируется табл. 4.

ВЫВОДЫ

1. Изучено фазовое равновесие жидкости и пара в системе азот—метан при абсолютных давлениях 2, 5, 8, 11 и 16 *кг/см*². Получены данные о равновесных составах жидкости и пара и соответствующих им температурах для семи различных смесей.

2. На основании экспериментально установленной зависимости температуры кипения от состава жидкости $T = \varphi(x)$ вычислены составы равновесного пара, с которыми сопоставлены опытные данные. Удовлетворительное совпадение расчетных и опытных значений позволяет применить уравнение ван-Лаара с коэффициентами, значения которых приведены для пяти исследованных давлений. Представлены данные, позволяющие построить диаграммы $x - y$, необходимые для расчета ректификационной аппаратуры.

Электротехнический институт
им. В. И. Ленина
Москва

Поступила
18. VIII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. H. A. McTaggart, E. Edwards, Trans. Roy. Soc., Canada, Sec. III 13, 57, 1919.
2. М. В. Рысаков, В. П. Теодорович и О. В. Козырева, Бюллетен ГИВД, № 6, 12, 1934.
3. Н. С. Торочешников и Л. А. Левиус, Журн. хим. пром-сти, 16, № 1 19, 1939.
4. L. F. Stutzman, G. M. Brown, Chem. Engng. Progr., 45, 139, 1949.
5. В. Г. Фастовский и Ю. В. Петровский, Журн. физ. химии, 29 1311, 1955.
6. M. R. Cines, J. T. Roach, R. J. Hogan, C. H. Roland, Chem. Engng Progr., Symposium series, 49, № 6, 1, 1953.
7. O. T. Bloomer, J. D. Parent, Chem. Engng. Progr., Symposium Serie 49, № 6, 11, 1953.
8. В. Г. Фастовский, Разделение газовых смесей, Гостехиздат, 1947, стр 83—86.
9. В. Г. Фастовский и И. Г. Гурвич, Зав. лаб., 8, 77, 1939.
10. A. Rose, E. T. Williams, W. W. Sanders, R. L. Heiny, J. F. Ryan Industr. Engng. Chem., 45, 1568, 1953.

INVESTIGATION OF THE LIQUID/VAPOUR EQUILIBRIUM IN THE NITROGEN-METHANE SYSTEM

V. G. Fastovsky and *Yu. V. Petrovsky* (*Moscow*)

Summary

The phase equilibrium was investigated under absolute pressures of 2, 5, 8, 11 and kg/cm^2. Data on the liquid and vapour equilibrium compositions and the respective temperatures have been obtained for seven different nitrogen-methane mixtures.

From the experimentally established relation between the boiling temperature of liquid and its composition, $T = \varphi(x)$, the composition of the equilibrium vapour phase were computed and the results compared with experimental data. The agreement between computations and experiment has been found to be satisfactory so that van Laar's equation can be applied with the coefficients the values of which are tabulated for the five investigated pressures. On the data obtained $x - y$ diagrams can be constructed for design of rectifying apparatus.

ДИФФУЗИЯ ФОСФОРА И КАЛЬЦИЯ В РАСПЛАВАХ $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ и $CaO - P_2O_5$

О. А. Есин, Е. С. Воронцов и С. К. Чучмарев

Изучение диффузии в жидких шлаках дает материал для суждения об их структуре, а также и о кинетике металлургических процессов [1, 2].

К сожалению, число опубликованных работ по этому вопросу весьма ограничено, они проведены для отдельных веществ, и результаты их не вполне сопоставимы [3—6].

С другой стороны, в ряде исследований [7, 8] было констатировано, что в кислых расплавах $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ и $CaO - P_2O_5$ в переносе электричества участвуют лишь катионы Са, а кремне-, алюмо- и фосфорнокислородные анионы оказываются электрически мало подвижными.

Так как подвижности ионов связаны с их коэффициентами диффузии, то представляло известный интерес определить их для кальция и фосфора в указанных расплавах. Для того чтобы получить сопоставимые данные, изучалась одновременная диффузия кальция и фосфора. При этом применялся метод радиоактивных индикаторов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Опыты проводились в изотермической зоне графитовой печи сопротивления при 980—1500° С. В цилиндрических корундизовых или графитовых тиглях с внутренним диаметром 5 *мм* (рис. 1) расплавлялись шлаки, содержащие или 39,4% CaO, 21,2% Al_2O_3 и 38,8% SiO_2 или 30% CaO и 69,5% P_2O_5.

После 20-минутной выдержки на поверхность расплава осторожно опускался предварительно подогретый небольшой кусочек (50—75 *мг*) шлака того же состава, но «меченного» радиоизотопами Ca^{45} и P^{32}. Последние находились предварительно в водных растворах $CaCl_2$ и Na_2HPO_4. При смешении их в аммиачной среде осаждался трехкальциевый фосфат:

$$2Na_2HPO_4 + 3CaCl_2 + 2NH_3 = 4NaCl + 2NH_4Cl + Ca_3(PO_4)_2\downarrow,$$

которым и «метился» шлак.

Рис. 1. Диффузионные тигли: *а* — графитовый, *б* — корундизовый (*1* — корундизовая трубка; *2* — огнеупорная подставка)

За время опыта, продолжавшегося 1—2 часа в графитовых и 2—8 час. в корундизовых тиглях, радиоизотопы не достигали дна. Они успевали переместиться не более чем на 30 *мм*.

Небольшой перепад температур по длине тигля, малый диаметр его и большая вязкость расплава в значительной степени подавляли конвекцию. При повышении температуры до 1600° С вязкость алюмосиликатного шлака настолько уменьшилась, а конвекция так возросла, что в течение одного часа радиоизотопы равномерно распределялись по всей длине графитового тигля.

Кривые изменения концентрации изотопа c по высоте тигля x были плавными. Вид кривых должен соответствовать решению уравнения Фика для случая диффузии в одном направлении x из плоского непостоянного источника с количеством вещества Q, находящегося на поверхности полубесконечного тела, т. е.

$$c = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} e^{-x^2/4Dt}. \quad (1)$$

Отсюда можно приблизительно оценить значение коэффициента диффузии D по внению:

$$D = \frac{x_2^2 - x_1^2}{4t \ln (c_1/c_2)}, \tag{2}$$

отором t — время опыта, а c_1 и c_2 — концентрация изотопа на расстояниях x_1 и x_2 зеркала расплава.

Так как при такой оценке влиянием конвекции, а также другими возможными ажениями в первом приближении пренебрегалось, то вычисленная из опытных данных ичина D только условно может быть названа коэффициентом диффузии.

По окончании опыта тигель охлаждался на воздухе, причем время отвердевания ака не превышало одной минуты.

Образец шлака очищался от графита и делился на кусочки длиной 2—5 *мм*. При чении диффузии в корундизовых тиглях последние делились на части вместе со аком, который затем отделялся от материала тигля. Пробы затвердевшего расплава мельчались в ступках, порошок тщательно перемешивался и вводился по 60 *мг* люминиевые кюветы. Интенсивность получения измерялась при помощи торцевого тчика и являлась мерой средней концентрации диффундирующего вещества на выденном участке $N=kc$.

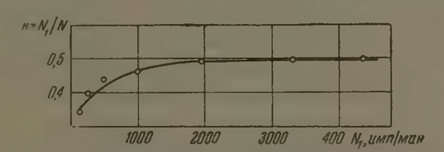


Рис. 2. Коэффициент поглощения k излучения P^{32} как функция скорости счета N

Разделение излучений смеси двух изотопов основывалось на различии максимальх энергий их β-спектров (равных для P^{32} и Ca^{45} соответственно 1,7 и 0,255 MeV) и их риодов полураспада (14,3 и 152 дня) [9]. Например, на основании счета проб с фильтм N_1 и без него N составлялись уравнения:

$$N = N_{Ca} + N_{P}, \tag{3}$$

$$N_1 = K_{Ca} N_{Ca} + K_P N_P, \tag{4}$$

которых N и N_1 — суммарные интенсивности, а N_{Ca} и N_P — для каждого из изопов, k_{Ca} и k_P — коэффициенты поглощения. Зная из опыта N, N_1, k_{Ca} и k_P можно при мощи этих уравнений определить N_{Ca} и N_P.

С другой стороны, после первого просчета можно выдержать пробы 14,3 дня и ова определить интенсивность их излучения. Если скорость счета для эталона измелась, то в результат измерения вносится поправка α. Тогда

$$\alpha N_1 = k'_{Ca} N_{Ca} + k'_P N_P. \tag{5}$$

Здесь коэффициенты k'_{Ca} и k'_P учитывают ослабление излучения изотопов, вызнное их естественным распадом.

Первый из указанных способов разделения излучений применялся как основной, второй — как контрольный. Расхождения между результатами, полученными этими умя методами, не превышали 9,5%, а в большинстве случаев составляли —3%.

Фильтром служила алюминиевая пластинка толщиной 0,5 *мм*. Она полностью глощала слабое излучение Ca^{45}. В связи с этим первое слагаемое уравнения (4) обраалось в нуль и расчет упрощался.

Для определения коэффициента поглощения излучения P^{32} были проведены специальные опыты, результаты которых представлены на рис. 2. Для удобства пользоваия он построен в координатах $N_1 — k_P$.

Интенсивность излучения измерялась на установке типа «Б». При этом ввиду небольших скоростей счета поправка на разрешающее время не вводилась. Учитывались лишь фон, изменение условий счета и естественный распад.

Таблица 1

Интенсивности излучений N_i на различных уровнях x расплава. Время опыта 1,5 часа

x, мм	Интенсивность излучения в имп./мин.					
	N	N_1	N_{Ca}		N_P	
			основн.	контр.	основн.	контр.
1,25	6500	1702	2954	3074	3546	3426
5,5	6266	1612	2908	—	3358	—
10,0	2992	741	1381	1402	1611	1590
13,5	1494	346	670	—	824	—
16,5	750	182	266	260	485	491
21,0	178	46	25	—	153	—
26,25	0	0	0	—	0	—

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты опыта, проведенного с алюмосиликатным расплавом в графитовом тигле при 1320° С. Значения N и N_1 найдены по непосредственным измерениям, а величины N_P и N_{Ca} вычислены из уравнений (3), (4), (5).

Зависимости N_P и N_{Ca} от x для этого опыта показаны на рис. 3. Наиболее точными являются средние точки кривых. По их координатам и уравнению (2) рассчитывались* значения условных коэффициентов диффузии, которые оказались равными

$$D_P = 5{,}7 \cdot 10^{-5}\ см^2/сек \quad и \quad D_{Ca} = 4{,}8 \cdot 10^{-5}\ см^2/сек.$$

Аналогичным путем они были определены и для других температур. Полученные при этом величины собраны в табл. 2, в которой помещены также данные Мак-Кэллема и Баррета [4] и Тауэрса с соавторами [5].

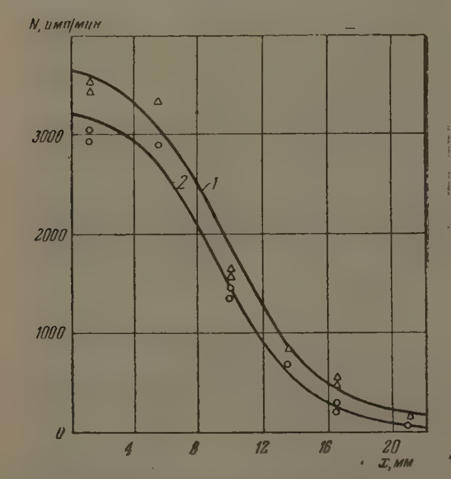


Рис. 3. Изменение концентрации N изотопа с расстоянием x: 1 — фосфора; 2 — кальция

Как следует из табл. 2, коэффициенты диффузии, найденные другими авторами [5], по порядку величины меньше полученных нами.

Такое значительное расхождение объясняется некоторым различием в методике и в обработке экспериментальных данных. Тауэрс [5] и соавторы приводили в контакт два одинаковых по химическому составу шлака, из которых верхний содержал радиоизотоп кальция. После опыта образец разрезался на два полуцилиндра, которые полировались и плоской поверхностью накладывались на фотобумагу для выявления картины диффузии.

Авторы отмечают, что на фотографии поверхность раздела между содержащим радиоизотоп и обычным шлаками сильно искривлена. «Активный» шлак перемещается преимущественно вдоль стенок тигля. Авторы [5] сделали безус-

* При этом отношение c_1/c_2 заменялось на N_1/N_2.

Таблица 2

Коэффициенты D_P и D_{Ca} при различных температурах

t, °C	D_P, см²/сек	D_{Ca}, см²/сек	D_{Ca}, см²/сек [5]	D_{Ca}, см²/сек [4]
1260	$1{,}1\cdot10^{-5}$	$9{,}1\cdot10^{-6}$	—	—
1320	$5{,}7\cdot10^{-5}$	$4{,}8\cdot10^{-5}$	—	—
1350	—	—	$3{,}3\cdot10^{-7}$	—
1400	$1{,}2\cdot10^{-4}$	$9{,}7\cdot10^{-5}$	$6{,}8\cdot10^{-7}$	—
1450	—	—	$1{,}3\cdot10^{-6}$	$9{,}6\cdot10^{-6}$
1500	$1{,}8\cdot10^{-4}$	$1{,}0\cdot10^{-4}$	—	$1{,}2\cdot10^{-5}$

ную попытку объяснить это явление различием межфазного натяже-
у обоих шлаков со стенкой тигля.

В действительности наблюдаемый ими эффект вызван, по-видимому, ичием не только объемной, но и граничной диффузии [10—12]. Изно, что алюмосиликатные расплавы указанного состава плохо смачи- графит. Иначе говоря, силы взаимодействия между частицами шлака енки тигля здесь малы. Поэтому перемещение частиц вдоль поверхнораздела происходит значительно легче, чем внутри объема, движение тором требует больших энергий разрыхления. Не исключена возмож-ь, что отсутствие смачивания несколько облегчает и конвекцию.

Таблица 3

Влияние снятия поверхностного слоя на величину D_i

Температура 1400°C, время опыта 1 час

Слой не снимался		Снят слой 0,5 *мм*		Снят слой 1,0 *мм*	
D_P	D_{Ca}	D_P	D_{Ca}	D_P	D_{Ca}
$1{,}2\cdot10^{-4}$	$9{,}7\cdot10^{-5}$	$8{,}0\cdot10^{-5}$	$5{,}5\cdot10^{-6}$	$6{,}1\cdot10^{-5}$	$5{,}4\cdot10^{-5}$

аким образом граница шлак — тигель служит своеобразным «кори-м» для диффундирующих частиц. При этом создается градиент концен-ии не только вдоль высоты тигля, но и в перпендикулярном направле- — от периферии к центру.

Таблица 4

Данные опытов с корундизовыми тиглями

Время опыта в часах	Температура, °C	D_P, см²/сек	D_{Ca}, см²/сек
8	1300	$8\cdot10^{-7}$	$3{,}1\cdot10^{-7}$
8	1300	$12\cdot10^{-7}$	$5{,}6\cdot10^{-7}$
4	1400	$2{,}5\cdot10^{-6}$	$1{,}8\cdot10^{-6}$
5	1400	$1{,}4\cdot10^{-6}$	$0{,}9\cdot10^{-6}$
2	1500	$4{,}4\cdot10^{-6}$	$3{,}8\cdot10^{-6}$
3	1450*	$4{,}5\cdot10^{-6}$	—
3	1450**	—	$2{,}4\cdot10^{-6}$

* Исследовался только P.
** Исследовался только Ca.

ауэрс и соавторы [5] определяли фициент диффузии по измене-концентрации вдоль оси тигля, изучали преимущественно ско-ь объемной диффузии. Напротив, них опытах измерялся суммарный кт перемещения частиц вдоль ицы шлак — тигель и в объеме. тобы подтвердить существова-двух градиентов концентраций, разцов шлака, в которых изуча-диффузия, снимался поверхност-слой травлением в плавиковой оте.

этом случае условные коэффи-ты диффузии фосфора и кальция деленные ранее описанным спо-и, оказались заметно меньшими. Иллюстрацией сказанного может слу- табл. 3. Здесь у одного образца снят слой в 0,5 *мм*, а у другого — в 1 *мм*.

Однако несмотря на уменьшение значений D, порядок их остается по прежнему бо́льшим, чем в опытах [5]. Возможно, что это является следст вием характера изменения «поперечного» градиента концентрации, именно малого значения его около поверхности раздела шлак — стенк и сильного нарастания вблизи центральной оси образца.

С другой стороны, если сказанное выше о причинах возникновения по верхностной диффузии справедливо, то для устранения ее следует взят тигель, материал которого хорошо смачивается исследуемым шлаком Этому условию удовлетворяют корундизовые тигли. Их стойкость позво лила, кроме того, увеличивать время опыта до 8 час. Некоторые из резуль татов, полученных с корундизовыми тиглями приведены в табл. 4.

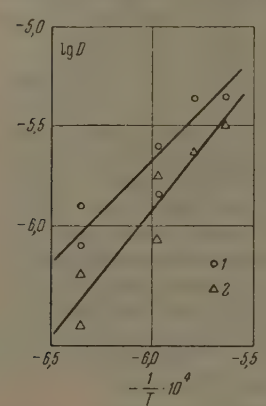


Рис. 4. Зависимость условных коэффициентов диффузии от D температуры T: *1* — фосфора; *2* — кальция

В соответствии с ожиданиями значения услов ных коэффициентов диффузии резко уменьши лись, а порядок их величин совпадает с найден ными в [5] для осевой линии образца.

Таким образом, применение корундизовы тиглей подавило поверхностную диффузию позволило изучать перемещение в объем расплава.

Следующей интересной особенностью являет ся то обстоятельство, что условные коэффи циенты диффузии фосфора и кальция близк между собой во всех случаях: при наличии отсутствии поверхностной диффузии, а такж при совместном и раздельном изучении движени атомов P и Ca. Более того, значение D для фо фора даже немного выше, чем для кальция, энергия активации (рис. 4) несколько меньш ($E_P = 46{,}6$ *ккал/г-атом*, $E_{Ca} = 56{,}6$ *ккал/г-атом*

Этот факт несомненно говорит о том, ч фосфор в исследованных расплавах диффундирует не в виде громоздки комплексных анионов типа $P_xO_y^{z-}$. Близость значений D_P и D_{Ca} здесь вря ли можно объяснить выравнивающим действием электростатическо торможения, возникающего, когда катион опережает движение аниона. В самом деле, как указывалось выше, В. И. Малкин и Л. А. Шварцман [7] нашли, что в расплаве ($CaO - P_2O_5$) (73% P_2O_5) фосфорнокислые анионы не участвуют в переносе электричества.

Таблица 5

Опыты с расплавами 30% CaO и 69,5 P_2O_5

Продолжительность каждого опыта 5 ча

t°,C	D_P, *см²/сек*	D_{Ca}, *см²/с*
980	$2{,}7\cdot10^{-6}$	—
980	—	$3{,}0\cdot10^{-6}$
1000	$2{,}6\cdot10^{-6}$	$4{,}4\cdot10^{-6}$
1000	$3{,}0\cdot10^{-6}$	—
1000	—	$5{,}0\cdot10^{-6}$

Для того чтобы выяснить, происходит ли диффузия фосфора и в этих шлаках, в корундизовых тиглях были проведены опыты с расплавами $CaO-P_2O_5$, содержащими 69,5% P_2O_5. При этом изучалась как совместная (одновременное введение P^{32} и C^{45}), так и раздельная (изотопы вводились порознь) диффузии фосфора и кальция.

Полученные результаты, приведенные в табл. 5, подтверждают, ч и в этом случае условные коэффициенты диффузии P и Ca близки друг к дру

Сравнительно большая подвижность фосфора в отсутствие внешне электрического поля и литературные данные о практически полном сутствии перемещения его при прохождении тока через расплав указыва на то, что он диффундирует в какой-то незаряженной форме (атом, радик и т. п.).

ВЫВОДЫ

. Методом радиоактивных индикаторов изучалась одновременная фузия P и Ca в расплавах $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ и $CaO - P_2O_5$ при темтурах от 1000 до 1500° C.

. Найдено, что при плохой смачиваемости стенок тигля (графит) ость перемещения P и Ca значительно выше, чем при хорошей смачиости (корундиз). Условные коэффициенты диффузии различаются их случаях почти на два порядка величины. Наблюдаемый эффект обулен поверхностной диффузией.

. Установлено, что условные коэффициенты диффузии P и Ca близки ду собой во всех изученных случаях: при наличии и отсутствии поностной диффузии, а также при совместном и раздельном изучении жения P и Ca.

. Относительно большая скорость перемещений фосфора в отсутствнешнего электрического поля и литературные данные о практически ной неподвижности его при прохождении тока через расплав позволяют ать вывод, что фосфор в противоположность кальцию диффундирует заряженной форме.

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова

Поступила
24. IX. 1956

ЛИТЕРАТУРА

). А. Есин, Журн. физ. химии, 30, 3, 1956.
I. Н. Доброхотов, Вопросы производства стали, вып. 3, стр. 3, Изд-во АН УССР, Киев, 1956.
G. Derge, W. Philbrook, a. K. Goldman, Trans. AJME, 188, 1111, 1950. Journ. of Metals, September, 1950.
N. McCallum a. L. Barrett, Trans. Brit. Ceram. Soc., 51, 523, 1952.
I. Towers, M. Paris a. J. Chipman, Journ. of Metals, № 11, 1455, 1953.
T. Saito a. J. Kawai, Sci Repts. Research. Insts. Tohoku Univ. Ser. A. 5, 460, 1953. Цитировано по Chem. Abstr. № 21, 12641i, 1954.
3. И. Малкин и Л. А. Шварцман, ДАН, 102, 961, 1955.
). А. Есин и А. К. Кирьянов, Изв. АН СССР, ОТН, № 3, 79, 1955.
3. И. Спицын, П. Н. Кодочигов, М. М. Голутвина, А. Ф. Кузина и З. А. Соколова, Методы работы с применением радиоактивных индикаторов, Изд-во АН СССР, М., 1955.
Р. Баррер, Диффузия в твердых телах, ИИЛ, М., 1948.
3. З. Бугаков, Диффузия в металлах и сплавах, ГИТТЛ, М., 1949.
И. С. Куликов А. А. Жуховицкий, Сборник трудов Института стали, № 32, 54, Металлургиздат, М., 1954.

THE DIFFUSION OF PHOSPHORUS AND CALCIUM IN THE MELTS $CaO—Al_2O_3—SiO_2$ AND $CaO—P_2O_5$

O. A. Esin, K. S. Vorontsov, S. K. Chuchmarev (Sverdlovsk)

Summary

The radioactive indicator method has been used to study the simultaneous diffusion and Ca in the melts 39.4% CaO—21.2% Al_2O_3—38.8% SiO_2 and 30% CaO — 69.5% ; at 1000—1500°C. To measure the diffusion rate the isotopes P^{32} and Ca^{45} were loyed, the separation of their emanations being based on the difference in the maximum gies of the β-spectra and in their half-lives.

It was found that on poor wetting of the crucible walls (graphite) the rate of transfer and Ca is almost two orders of magnitude higher than on good wetting (corundum). observed effect was the result of surface diffusion.

The values for the apparent diffusion coefficients of P and Ca were found to be very in all the cases investigated: both in the presence and absence of surface diffusion, when the movement of P and Ca was studied together or separately. In the corundum ible the D_P and D_{Ca} values for the melt CaO — Al_2O_3—SiO_2 at 1500° C were retively 4.4×10^{-6} and 3.8×10 *cm²/sec.*

МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В УЗКИХ ЗАЗОРАХ И ЩЕЛЯ

IV. КОРРОЗИЯ АЛЮМИНИЯ И НЕКОТОРЫХ ЕГО СПЛАВОВ

И. Л. Розенфельд и И. К. Маршаков

Конструкции из алюминия и его сплавов очень часто разрушаютс в местах образования зазоров и щелей. Такие разрушения наблюдали рядом исследователей [1—4] в различных условиях.

Механизм коррозии алюминия и его сплавов в зазорах всеми авторам сводится к возникновению пар дифференциальной аэрации. Однак непосредственных доказательств существованию подобного механизм не было получено. Кроме того, не имелось экспериментальных данных с сравнительной коррозионной стойкости алюминия и его сплавов в зазора различной ширины. Поэтому проведение систематических коррозионны и электрохимических исследований алюминия и его сплавов в узки зазорах представляет большой интерес в связи с выяснением механизм этого особого вида коррозии, а такж в связи со значением этого вопро для практики.

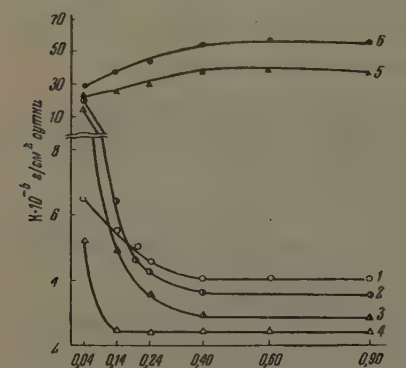


Рис. 1. Скорость коррозии алюминия и его сплавов, находящихся в зазоре различной ширины, в 0,5 *N* NaCl. Вся поверхность металла находится в зазоре: *1* — алюминий; *2* — плакированный Д-16; *3* — АМЦ; *4* — АМГ; *5* —неплакированный В-95; *6*—не плакированный Д-16

Методика исследования корр зионного и электрохимического пов дения металлов в зазорах была оп сана нами раньше [5].

Объектами исследования служили те нический алюминий АД, сплавы АМГ АМЦ, плакированный алюминием спл Д-16 (плакировка 4%), неплакированн сплавы Д-16 и В-95.

Основная часть коррозионных и эле трохимических исследований проводила в 0,5 *N* NaCl, как электролите, имитиру щем морскую воду. Время коррозионн испытаний — 80 суток. Продукты кор зии снимались в растворе, содержащ 20 *г/л* CrO_3 и 30 *см³/л* H_3PO_4 ($d = 1,6$ при 20° С в течение 5—10 мин. Остальн условия подготовки были такими же, к для железа [5].

Коррозионное поведение исслед ванных металлов в 0,5 *N* NaC когда поверхность металла находит полностью в зазоре, показано на ри 1. Оказалось, что не все сплавы алюминия одинаково ведут себя в зазора Скорость коррозии алюминия, сплавов АМГ, АМЦ и плакированно Д-16 в зазорах (тоньше 0,4 *мм*) больше их скорости коррозии в объе электролита, а скорость коррозии неплакированных сплавов Д-16 и В- в зазорах меньше, чем в объеме электролита.

Измерения потенциалов показали, что в начальный период после погр жения металла в электролит в объеме электролита и в зазорах они незн чительно отличаются (не более 30 mV), но через 2—2,5 часа алюмини в узких зазорах (0,04—0,14 *мм*) приобретает более отрицательные значени потенциала по сравнению с потенциалами алюминия в объеме электроли 300—320 mV). Потенциалы алюминия, омываемого объемом электр

а, с течением времени несколько облагораживаются, что обсуловлено роятно, с накоплением на поверхности катодных примесей [6].

Исследование кинетики электродных процессов на алюминии и его лавах показано на рис. 2, 3 и 4. Все кривые анодной и катодной поляации были сняты через 24 часа после погружения исследуемых метал- в электролит. Кривая катодной поляризации алюминия в зазоре *мм* (рис. 2, кривая 7) отличается от соответствующей кривой алюми- в объеме тем, что она не имеет изгиба, характерного для определения диффузионного тока, а также тем, что сдвинута в сторону отрицательных значений потенциала. Первое обстоятельство обусловлено затрудненным доступом кислорода в зазор, а второе — защелачиванием коррозионной среды в зазоре. Обращает на себя внимание так-

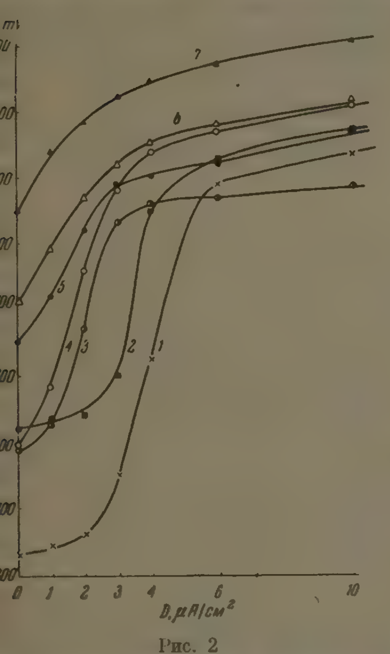


Рис. 2

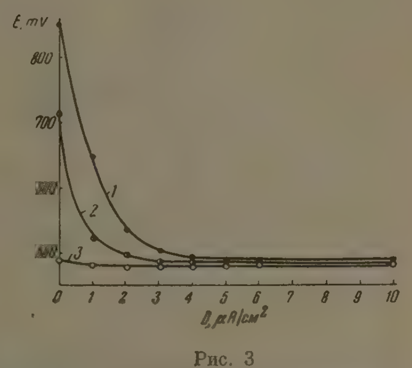


Рис. 3

2. Катодная поляризация алюминия и его сплавов в 0,5 *N* NaCl. В объеме электро- : *1* — неплакированный Д-16; *2* — неплакированный В-95; *3* — АМЦ; *4* — алюий; *5* — АМГ (аэрированные растворы); *6* — алюминий в атмосфере водорода; *7* — алюминий в зазоре 0,10 *мм* (аэрированный раствор)

3. Анодная поляризация алюминия в 0,5 *N* NaCl; *1* — в зазоре 0,10 *мм*, аэрироый раствор; *2* — в объеме, атмосфера водорода; *3*— в объеме, аэрированный раствор

то обстоятельство, что предельные диффузионные токи по кислороду одинаковы для различных сплавов, что связано с различной величи- активной поверхности сплавов. Это оказывает существенное влияние коррозионной ток макропар, о чем будет сказано ниже.

Алюминий и его сплавы АМГ, Д-16 и В-95 в объеме электролита поляуется аводно очень слабо (рис. 3 и 4), что хорошо согласуется с работой Д. Томашова и В. Н. Модестовой [7]. Кривые анодной поляризации миния и его сплавов в узких зазорах отличаются от кривых анод- поляризации, снятых в объеме. Например, алюминий в зазоре) *мм* (рис. 4) при малых плотностях тока (4—5 μA/*см*²) резко ляризуется до потенциалов алюминия в объеме электролита, а затем людается незначительная поляризация — такая же, как на алюминии бъеме электролита. Аналогичные явления мы наблюдаем на сплавах Г, Д-16 и В-95 с той лишь разницей, что каждый сплав характеризуется еделенным наклоном начальных участков анодных кривых (рис. 3, 4).

Сдвиг начального потенциала алюминия и его сплавов, находящихся

в узком зазоре, в отрицательную сторону обусловлен двумя обстоятел ствами. В результате затрудненного доступа кислорода анодный проце на алюминии в узком зазоре облегчается, а катодный процесс затрудняетс все это ведет к сдвигу начального потенциала в отрицательную сторон Второе обстоятельство заключается в том, что образующаяся гидроок алюминия, как продукт коррозии, быстро насыщает коррозионн среду в зазоре и устанавливает такое значение pH, которое соответству растворимости гидроокиси. Произведение растворимости $Al(OH)_3$ по Ла меру [8] равно $1{,}9 \cdot 10^{-33}$. Если исходить из этой константы, то расчет казывает, что среда при насыщении ее гидроокисью алюминия должна име pH = 8,4. Наши экспериментальные измерения pH коррозионной среды, в той из зазора 0,10 *мм*, дали значения pH = 7,9—8,2. Установление в зазо

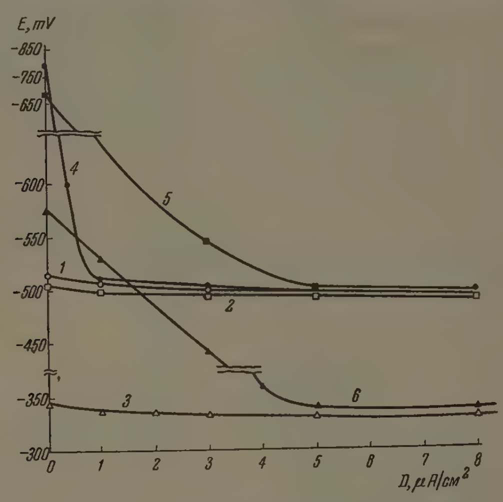


Рис. 4. Анодная поляризация сплавов АМГ, неплакированных Д-16 и В-95 в 0,5*N* NaCl. В объеме электролита: *1* — АМГ; *2* — В-95; *3* — Д-16. В зазоре 0,10 *мм*; *4* — АМГ; *5* — В-95; *6* — Д-16

слабощелочной среды способствует частичному растворению защитн окисных пленок и облегчению анодного процесса. В подтверждение наш предположений о том, что разблагораживание потенциала алюминия в зоре связано с недостаточным доступом кислорода и защелачивани среды, были проведены измерения скорости растворения алюминия и е электродных потенциалов в растворах, заранее насыщенных продукта коррозии как в воздушной атмосфере, так и в атмосфере водорода.

Результаты этих экспериментов представлены в таблице. Раствор pH = 7,8 был приготовлен следующим образом: в 0,5 *N* NaCl в течение дней корродировали алюминиевые опилки, образовавшиеся продук коррозии установили pH = 7,8. Потенциал алюминия в атмосфере водоро в таком растворе сдвинут в отрицательную сторону на 200 mV, по сравн нию со значением для воздушной атмосферы. Правда, алюминий в зазо 0,04 *мм* имеет более отрицательные значения потенциала, но это связа вероятно, с более сильным защелачиванием среды в таком узком зазо Из таблицы видно, что скорость коррозии алюминия в атмосфере водоро в коррозионной среде с pH = 7,8 оказалась незначительно больше скоро алюминия в свежеприготовленном аэрированном растворе с pH = 6 однако если взять аэрированный раствор с pH = 7,8, то скорость корроз алюминия возрастает в 1,5 раза. Иными словами, изменение pH среды у

Скорость коррозии и стационарные потенциалы алюминия в 0,5 N NaCl

Условия опыта	pH	$г/см^2$ сутки $\cdot 10^7$	mV
Свежий раствор, свободный доступ воздуха	6,6	40,1	—500
Свежий раствор, атмосфера водорода	6,6	33,0	—700
Раствор с Al-опилками, свободный доступ воздуха	7,8	61,2	—520
Раствор с Al-опилками, атмосфера водорода	7,8	46,0	—720
Свежий раствор, свободный доступ воздуха, Al в зазоре 0,04 *мм*	В зазоре 7,9—8,2	65,0	—850
Раствор после анодной поляризации алюминия, свободный доступ воздуха	4,2	192,3	—900

чивает скорость коррозии алюминия наиболее сильно в присутствии ислорода. Подобные условия имеют место в случае, когда алюминий на-одится в зазоре. Диффузия кислорода в зазор хотя и замедленная, но ществует, и этот кислород участвует в процессе коррозии, выступая в ка-стве катодного деполяризатора. Наряду с этим было отмечено, что качестве деполяризатора выступают и ионы водорода, о чем свидетель-вует выделение пузырьков водорода из зазора.

Механизм коррозии сплавов алюминия в узких зазорах аналогичен еханизму коррозии чистого алюминия. Только для сплавов В-95 и Д-16, аходящихся в узких зазорах, наблюдается не увеличение скорости кор-озии, как это было для алюминия и сплавов АМГ и АМЦ, а уменьшение, отя в зазорах тоже происходит защелачивание среды и потенциалы сдви-аются в отрицательную сторону. По данным Н. Д. Томашова и Т. В. Мат-еевой [9], коррозия сплава типа Д-16 протекает со значительной кислород-ой деполяризацией, поэтому эффект от затруднения доступа кислорода чень велик, и его действие не перекрывается эффектом, обусловленным ащелачиванием среды.

Коррозия плакированного Д-16 в узком зазоре значительно больше, чем люминия, хотя плакировка представляет собой чистый алюминий. Это бстоятельство объясняется тем, что плакировка сплава нарушается, что едет к обнаружению коррозионно нестойкой сердцевины и увеличению корости коррозии.

А. Я. Шаталовым [10] было показано, что коррозионная стойкость алю-иния сильно зависит от pH среды, а также от концентрации хлор-иона. оррозионная стойкость исследуемых сплавов алюминия тоже сильно ависит от pH среды. Наиболее стойким является сплав АМГ — он обла-ает наиболее совершенной защитной пленкой, поэтому для частичного ее азрушения требуется более замедленный доступ кислорода и более высокое начение pH, т. е. сплав АМГ должен находиться в более узком зазоре, чем, кажем, алюминий, чтобы он стал усиленно корродировать (рис. 1).

Влияние концентрации хлор-иона на скорость коррозии алюминия зазорах показано на рис. 5. С увеличением концентрации хлористого атрия скорость коррозии алюминия в зазорах и в объеме уменьшается, причем при малых концентрациях хлористого натрия (0,01 N) в дестил-ированной воде скорость коррозии алюминия в зазоре становится меньше, ем в объеме электролита. Однако если имеется контакт с алюминием, мываемым объемом электролита, то даже в случае малых концентраций лористого натрия скорость коррозии алюминия в узком зазоре остается ольше, чем в объеме электролита (рис. 5, кривая *5*).

Своеобразное поведение алюминия, когда вся поверхность металла аходится в зазоре, при разных концентрациях хлористого натрия связано

с тем, что пределы коррозионной стойкости алюминия в растворах с п менными значениями pH сильно зависят от концентрации хлор-иона в растворах. По данным [10] алюминий коррозионно стоек в буферных творах с pH = 7—8, когда они содержат 0,5 N NaCl, а в тех же буферных рас рах, без хлор-иона пределы коррозионной стойкости расширяются до pH = —9. Поскольку продукты коррозии алюминия могут установить максим ное значение pH не более чем 8,4 (расчетное), то усиленное разрушение а миния в зазорах будет наб даться только при тех кон трациях хлор-иона, при к рых алюминий в среде с pH= является нестойким.

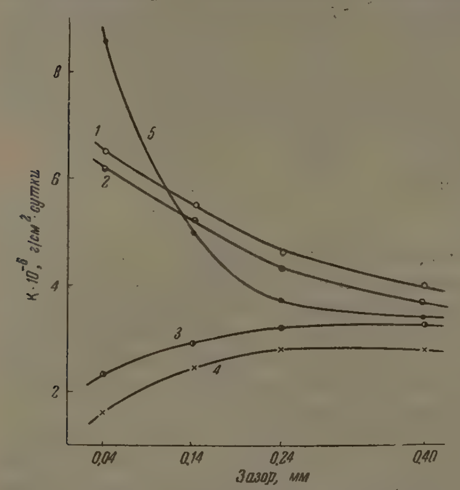


Рис. 5. Скорость коррозии алюминия в узких зазорах при разных концентрациях хлористого натрия: *1* — 0,5 N NaCl; *2* — 0,1 N NaCl; *3* — 0,01 N NaCl; *4* — дестиллированная вода (вся поверхность алюминия находится в зазоре); *5* — 0,01 N NaCl (S_1:S_2=1)

В других средах скор коррозии алюминия в узких зорах будет меньше, чем в еме электролита, в резуль затрудненного доступа ки рода.

В условиях полного пог жения в коррозионную ср металл, находящийся в заз обычно корродирует в конта с металлом, омываемым емом коррозионной среды, этому представляло инт изучить коррозионное п дение алюминия и его спла при различных соотношен поверхностей металла, нах щегося в объеме коррозион среды и в зазоре (S_1 : S_2).

На рис. 6 представлена висимость скорости корро алюминия и его сплавов в зазоре 0,04 *мм* при различных соотношен площадей металла, омываемого объемом электролита, и металла, на дящегося в зазоре. Исследованные металлы по скорости коррозии соотношении поверхностей, равном 10, можно расположить в В-95 > Д-16 > АМЦ > Al < плакированный Д-16 > АМГ.

Увеличение скорости коррозии исследуемых металлов в зазорах наличии контакта с металлом, омываемым объемом электролита, обусл лено возникновением коррозионных макропар «металл в объеме — мет в зазоре». Анодом этих макропар является металл, находящийся в зазо поэтому коррозионные потери этого металла за счет анодной поляриза возрастают. Посредством методики, описанной ранее [11], были определ степени контроля этих макропар. Катодный контроль при всех соотно ниях оказался превалирующим. Даже при S_1 : S_2 = 10 он равен 64%. Е исходить из того, что только катодный процесс определяет работу кор зионных макропар, то следовало бы ожидать (рис. 2), что по скорости к розии в зазорах металлы должны расположиться в ряд АМГ < Al < В-9 < Д-16. Однако изучение скорости растворения (рис. 6) показало, сплав В-95 в зазоре разрушается с большей скоростью, чем сплав Д- Последнее можно объяснить лишь различной скоростью анодной реакц анодная поляризуемость сплава В-95 в зазоре меньше, чем сплава Д (рис. 4). Следовательно, скорость протекания анодного процесса мо определять ток коррозионных элементов и скорость коррозии мета в зазоре. Разность потенциалов между металлом в объеме и металло зазоре не оказывает существенного влияния не эффективность работы к розионных макропар.

Большое влияние на коррозионное поведение алюминия и его сплавов узких зазорах оказывает то обстоятельство, что при анодной поляри-ции этих металлов наблюдается отрицательный дифференц-эффект. средством кулометров было определено количество электричества, отекающего между катодом и анодом, и затем величина этого эффекта. я всех металлов он оказался отрицательным. Для алюминия и сплавов Г, АМЦ дифференц-эффект составил 40—42% коррозионных потерь алла в зазоре, обусловленных прохождением анодного тока, а для авов В-95 и Д-16 47—48%.

Из литературных источни- известно [7], что отрица-ьный дифференц-эффект алю-ния в 0,5 N NaCl обычно тавляет всего 12—14% от ерь, обусловленных про-дением анодного тока. Рез- увеличение дифференц-эф-кта алюминия в тонких зазо- можно было бы объяснить кислением коррозионной ды. Защитные окисные плен-на алюминий в кислом элек-олите будут растворяться, и будет способствовать более ективной работе коррозион- микроэлементов. Действи-ьно, при работе коррозион-го макроэлемента «металл в оре — металл в объеме», в оре накапливается большое

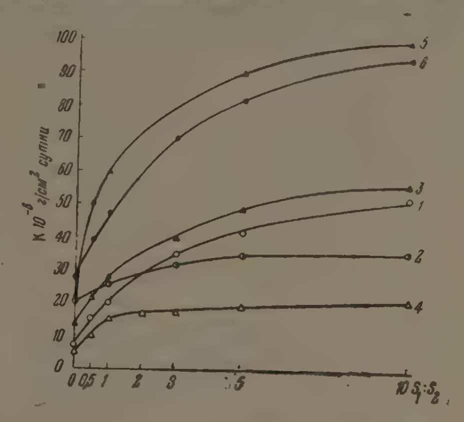


Рис. 6. Скорость коррозии алюминия и его сплавов, находящихся в зазоре 0,04 *мм*, в 0,5N NaCl при различных соотношениях площадей металла в объеме электролита S_1 и в зазоре S_2. (Обозначения см. рис. 1)

личество продуктов анодной реакции (хлористый алюминий), который ролизуется и подкисляет среду. Если принять, что гидролиз про-дит по схеме

$$Al^{3+} + H_2O \rightleftarrows Al(OH)^{2+} + H^+,$$

онстантой равновесия, равной 1,4 . 10^{-5} [8], то расчет показывает, что и прохождении анодного тока силой в 80 μA в течение 2 час. в зазоре ши-ной 0,04 *мм* (0,04 × 30 × 50 *мм*³) должно установиться pH = 3,5. Наши осредственные измерения pH электролита, извлеченного из зазора ле работы макроэлемента, дали величины pH = 3,2—3,4.

Для подтверждения того, что отрицательный дифференц-эффект алю-ния возрастает в кислых средах, была определена его величина в свеже-иготовленном растворе 0,5N NaCl и в том же растворе, но после анодной ляризации в нем алюминия при плотности тока 5 μA/*см*² в течение 10 час. кислых растворах дифференц-эффект значительно увеличивается и до-гает 40%.

В заключение необходимо отметить, что различные методы расчета личины дифференц-эффекта алюминия (весовой и по количеству выде-вшегося водорода) дают разные результаты. По весовому методу его ве-чины до плотностей тока 20—30 μA/*см*² оказываются выше, чем получен- из расчета по количеству выделившегося водорода, так как в этих учаях нельзя пренебрегать коррозионными потерями, обусловленными ботой микроэлементов с кислородной деполяризацией. При высоких отностях тока (30 mA/*см*² и выше) оба метода расчета дают одинаковые ачения.

Механизм коррозии алюминия в узких зазорах при наличии контакта алюминием, омываемым объемом электролита, можно, таким образом, едставить себе следующим образом. Вначале, вследствие различного

доступа кислорода к металлу, в объеме и в зазоре возникает пара дифф ренциальной аэрации. Ток этой пары первое время весьма не стабиле В дальнейшем ток становится стабильным и начинает расти, проход через максимум (рис. 7). Увеличение тока элемента можно объяснить те что с течением времени увеличивается дифференциация в доступе кисл рода (кислород в зазоре расходуется в результате деятельности микр элементов). Не менее существенным является также то обстоятельство, ч электролит в зазоре подкисляется вследствие гидролиза продуктов ано ной реакции. Установление в узких зазорах pH = 3,2—3,4 ведет тому, что потенциал алюминия сдвигается в отрицательную сторо

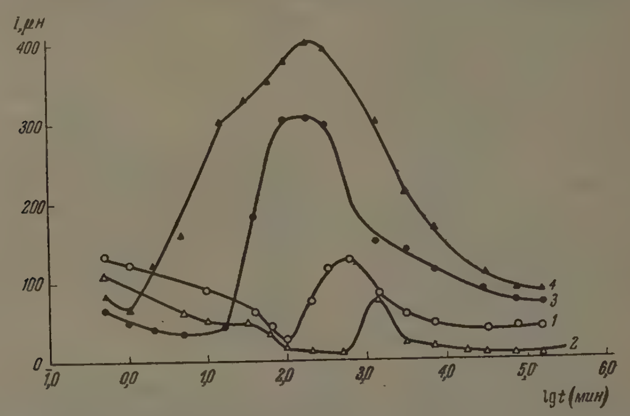


Рис. 7. Зависимость силы тока макропар «металл в объеме — металл в зазоре 0,04 *мм*» от времени испытания в 0,5 *N* NaCl при $S_1 : S_2 = 5$. *1* — алюминий; *2* — АМГ; *3* — Д-16; *4* — В-95

(см. таблицу), что облегчает течение анодной реакции. При установившем процессе уже не дифференциальная аэрация обусловливает работу ко розионных макропар, а подкисление электролита в тонком зазоре.

Дифференциальная аэрация является, таким образом, первопричин приводящей к возникновению коррозионного макроэлемента. В дальнейш же работа элемента определяется изменением коррозионной среды.

ВЫВОДЫ

1. Изучено коррозионное и электрохимическое поведение алюмин и некоторых его сплавов в узких зазорах и растворах хлористого натр Установлено, что скорость коррозии металла, находящегося в узк зазоре, примерно на порядок выше скорости коррозии этого же метал омываемого объемом электролита.

2. Показано, что усиленная коррозия изученных металлов в зазор обусловлена изменением состава коррозионной среды в зазоре благода работе макроэлементов, возникающих из-за неодинаковой скорости ставки кислорода в зазор и к металлу, омываемому объемом электроли

3. Исследовано явление отрицательного дифференц-эффекта на ал минии, находящемся в узком зазоре. Установлено, что при анодной поляр зации величина дифференц-эффекта алюминия достигает 40—47%. Показа что такой необычный рост дифференц-эффекта обусловлен подкислени электролита в зазоре вследствие гидролиза продуктов анодной реакц

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
29. IX. 1956

ЛИТЕРАТУРА

Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, Металлургиздат, 1941.
С. Е. Павлов, Коррозия дюралюмина, Оборонгиз, 1949, стр. 159.
М. Н. Розов и М. Н. Клушин, Коррозия и борьба с ней, 2, 136, 1936.
Сборник, Металлургия ядерной энергетики и действия облучения на материалы. Гос. научно-техн. изд-во литературы по черной и цветн. металлург., 1955, стр. 365.
И. Л. Розенфельд и И. К. Маршаков, Журн. физ. химии, 30, 2724, 1956.
Е. Н. Палеолог и Г. В. Акимов. Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, Изд-во АН СССР, 1951.
Н. Д. Томашов и В. Н. Модестова, Тр. Ин-та физ. химии, АН СССР, 1, Изд-во АН СССР, 1951.
В. М. Латимер, Окислительное состояние элементов и их потенциалы в водных растворах. ИИЛ, М., 1954.
Н. Д. Томашов и Т. В. Матвеева. Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, 1, Изд-во АН СССР, 1951.
А. Я. Шаталов, Тр. Ин-та физ. химии АН СССР, 4, Изд-во АН СССР, 1955
И. Л. Розенфельд и И. К. Маршаков. Заводск. лабор., 21, 1346, 1955.

E MECNANISM OF METALLIC CORROSION IN NARROW CREVICES AND SLITS

IV. THE CORROSION OF ALUMINUM AND SOME OF ITS ALLOYS

I. L. Rosenfeld and *I. K. Marshakov* (*Moscow*)

Summary

corrosion and electrochemical behavior of aluminum, of the plated alloy D—16 and the alloys AMG, AMC, B—95 and D—16 in slits of different width have been died in solutions of sodium chloride. It has been shown that the increased rosion of the metals in the narrow slits is due to the hindered access of oxygen and to change in pH of the medium in the slit, reaching values at which the aluminum is longer resistant. If the entire surface of the metal is in the slit the corrosion medium ins a pH value 8.0—8.2 due to the corrosion products of the aluminum. If the metal he slit is in contact with a metal washed by the bulk of the electrolyte the medium he slit is acidified to pH 3.2—3.6 due to hydrolysis of the products of the anodic tion of the macropair, "metal in solution-metal in the slit".

ИЗУЧЕНИЕ ЖИДКИХ СИСТЕМ ПО ОТКЛОНЕНИЮ ЛОГАРИФМ ВЯЗКОСТИ ОТ АДДИТИВНОСТИ

А. Я. Дейч

Кендаль и Монроу [1], а затем Д. А. Поспехов [2] показали, что лог рифм вязкости двойных жидких систем, является свойством аддитивны При этом доказывается справедливость следующей формулы Аррениу [3], в которой значение X выражается в виде молярной доли одного из ко понентов:

$$\lg \eta = X \lg \eta_1 + (1 - X) \lg \eta_2, \quad ($$

где η_1 и η_2 — коэффициенты вязкости компонентов.

Указанное положение может сыграть большую роль в изучении многи жидких систем, так как позволяет, очевидно, судить о химических проце сах, происходящих в системах, по отклонению логарифма вязкости аддитивности.

Для проверки возможности такого суждения, исследована двойна жидкая система $C_6H_5NH_2$ — C_5H_5N. Эта система нами выбрана на том о новании, что в литературе имеются данные, полученные при ее изучени другими методами физико-химического анализа [4].

Кроме того, положение об аддитивности логарифма вязкости двойны жидких систем может сыграть большую роль и в изучении смесей солевы растворов, поскольку Н. А. Трифонов показал [5], что типы диаграм вязкости должны являться общими для веществ различных классов.

В этом отношении интерес представляют тройные системы, состоящие концентрированных растворов солей.

Пользуясь методом непрерывных изменений Остромысленского — Дж ба [6, 7], смеси исходных растворов солей составляются таким образо что количество растворителя во всех смесях остается постоянным. Э даст возможность в большой мере исключить влияние растворителя и г ворить о взаимодействии только двух солевых компонентов, а диаграмм рассматриваемого свойства приобретает вид диаграммы двойной сист мы [8].

Исходя из этого, по отклонению логарифма вязкости от аддитивнос нами изучены две солевые системы:

$$ZnSO_4 — (NH_4)_2SO_4 — H_2O \text{ и } BaJ_2 — NaJ — CH_3OH.$$

При этом система $ZnSO_4$— $(NH_4)_2SO_4$ — H_2O взята из тех соображ ний, что она хорошо изучена другими методами и, таким образом, предста ляется возможность судить о достоверности результатов, полученн в данной работе.

Что же касается системы BaJ_2 — NaJ — CH_3OH, то она представля интерес как система, состоящая из концентрированных растворов сол в безводном растворителе.

Для вычисления теоретических значений логарифма вязкости смес компонентов двойной системы была использована формула (1).

Вычисления же теоретических значений логарифма вязкости дл смесей компонентов тройных солевых систем, произведены по обычной фо

ле аддитивности

$$\lg \eta = \frac{\alpha \lg \eta_1 + \beta \lg \eta_2}{\alpha + \beta}, \quad (2)$$

е α и β — вес исходных растворов смеси в граммах, η_1 и η_2 — соответст-нно вязкость первого и второго компонентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы были взяты пиридин квалификации «ч», осушенный над KOH, трижды регнанный в вакууме с т. кип. 116°, d_4^{20} 0,98430 и n_D^{23} 1,50598; анилин квалификации д. а.», после двукратной перегонки при обычном давлении, имевший константы кип. 184°, d_4^{20} 1,02185 и n_D^{23} 1,58312; метанол «ч. д. а.» с т. кип. 64,8°, d_4^{20} 0,79129 и 1,33057.

Соли $ZnSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, BaJ_2 и NaJ были квалификации «ч. д. а.» и «х. ч.» Исходные растворы солей и их смеси, а также смеси анилина и пиридина готови-сь весовым путем.

Точность концентрации исходных растворов солей контролировалась методом ждения. Данные об исходных растворах показаны в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Исходные растворы системы $ZnSO_4 — (NH_4)_2SO_4 — H_2O$

именование вещества	Мол. вес	Мол. %	$\lg \eta^{20}$
$ZnSO_4$	161,45	1,5376	0,1847
$(NH_4)_2SO_4$	132,15	1,5749	0,0569

Таблица 2

Исходные растворы системы $BaJ_2 — NaJ — CH_3OH$

Наименование вещества	Мол. вес	Мол. %	$\lg \eta^{20}$
BaJ_2	391,212	3,0005	0,2900
NaJ	149,920	2,9757	0,1335

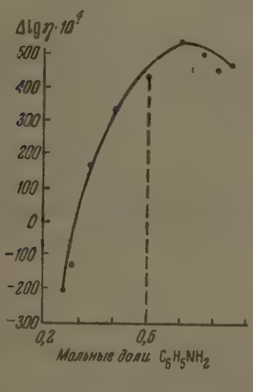


Рис. 1

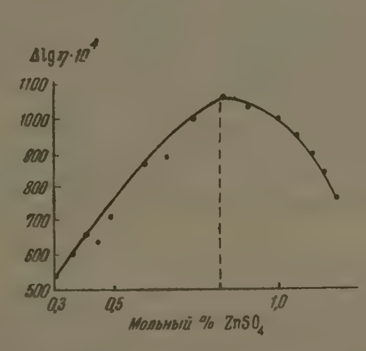


Рис. 2

с. 1. Отклонение логарифма вязкости от аддитивности в системе $C_5H_5NH_2 — C_6H_5N$; вертикальный пунктир соответствует отношению компонентов 1:1

с. 2. Отклонение логарифма вязкости от аддитивности в системе $ZnSO_4 — (NH_4)_2SO_4 — H_2O$; вертикальный пунктир соответствует отношению компонентов 1:1

Вязкость определялась в вискозиметре Оствальда, а плотности в пикнометрах узкой шейкой.

Вискозиметр и пикнометры калибрировались по воде. Все определения велись и 20°C. Термостатирование осуществлялось при помощи жидкостного термостата точностью до ± 0,02°.

Система $C_6H_5NH_2 — C_5H_5N$. Из очищенных пиридина и анили-было приготовлено девять двойных смесей при различных мольных отношениях.

Полученные данные приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, отклонение логарифма вязкости от аддитивност ясно говорит о происходящем в системе химическом взаимодействии ком понентов. При этом образовавшийся максимум несколько сдвинут в сторон компонента с большей вязкостью.

Наличие максимума указывает на образование в системе нового хи мического соединения, а его сдвиг в сторону — на то, что образовавшеес соединение сильно диссоциировано.

Все это подтверждается данными, полученными при изучении систем другими методами физико-химического анализа [4] о наличии в систем сильно диссоциированного соединени состава $C_6H_5NH_2 : C_5H_5N$.

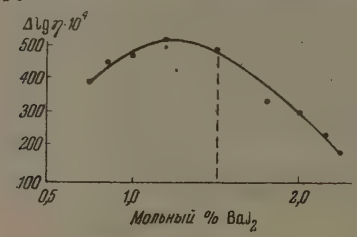


Рис. 3. Отклонение логарифма вязкости от аддитивности в системе BaJ_2—NaJ—CH_3OH; вертикальный пунктир соответствует отношению компонентов 1:1

Система $ZnSO_4$ — $(NH_4)_2$ SO_4– H_2O. Из приготовленных исходны растворов $ZnSO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$, содержа щих примерно по 1,5 мол. % солей, был приготовлено 15 смесей.

Полученные данные по отклонени логарифма вязкости от аддитивности системе приведены на рис. 2.

Ясно выраженный максимум говори об образовании в системе довольно про ного молекулярного соединения, отв чающего мольному соотношению ком понентов 1 : 1, что хорошо согласуется литературными данными [9, 10].

Система BaJ_2 — NaJ — CH_3OH. Исходные растворы содержали п 3 мол. % BaJ_2 и NaJ в метаноле.

Результаты определения логарифма вязкости и его отклонение от адди тивности в системе показаны на рис. 3.

Кривая с максимумом, несколько сдвинутым в сторону компонента меньшей вязкостью, указывает на химический процесс, протекающи в системе. Напрашивается вывод об образовании в системе диссоциирован ного молекулярного соединения, отвечающего мольному соотношени компонентов 1 : 1, состава $Na[BaJ_3]$.

Однако точный состав образовавшегося соединения требует подтвержде ния другими методами физико-химического анализа. Сдвиг максимум в сторону компонента с меньшей вязкостью, возможно, объясняется и хи мическим взаимодействием этого компонента с образовавшимся веществом

ВЫВОДЫ

1. Методом физико-химического анализа, по отклонению логарифм вязкости от аддитивности, изучены системы: $C_6H_5NH_2$ — C_5H_5N, $ZnSO_4$ — $(NH_4)_2SO_4$ — H_2O и BaJ_2 — NaJ — CH_3OH.

2. Показано, что по отклонению логарифма вязкости от аддитивност можно с достоверностью судить о химическом взаимодействии и характер образующихся молекулярных соединений в жидких системах.

3. На примере системы $ZnSO_4$ — $(NH_4)_2SO_4$ — H_2O показана возмож ность не только обнаруживать в системе молекулярные соединения, но устанавливать их состав по отклонению логарифма вязкости от аддитив ности.

4. В изученных системах установлено наличие молекулярных соеди нений $(NH_4)_2[Zn(SO_4)_2]$ и $C_6H_5NH_2 : C_5H_5N$, что хорошо подтверждаетс литературными данными.

5. Образование в системе с метанолом соединения $Na[BaJ_3]$ требуе подтверждения другими методами физико-химического анализа.

Поступила
1.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

J. Kendall, K. P. Monroe, Journ. Amer. Chem. Soc., 39, 1787, 1917.
Л. А. Поспехов, Журн. физ. химии, 30, 1, 228, 1956.
S. Arrhenius, Zs. phys. Chem., 1, 285, 1887.
К. Н. Коваленко, О. А. Осипов и Н. А. Трифонов, Журн. физ. химии, 29, 4, 685, 1955.
Н. А. Трифонов, Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 14, 193, 1941.
И. Остромысленский, Ber., 44, 268, 1911.
P. Job, Ann. Chem., 9, 113, 1928.
Н. Ф. Ермоленко и Х. Я. Левитман, Журн. общ. химии, 20, 1, 31, 1950.
А. С. Карнаухов и В. Г. Шевчук, ДАН, 90, 2, 191, 1953.
Я. А. Фиалков и Н. К. Давиденко, Укр. хим. журн., 20, 5, 470, 1954.

VESTIGATION OF LIQUID SYSTEMS BY THE DEVIATION FROM ADDITIVITY OF THEIR VISCOSITY LOGARITHMS

A. Ya. Deich (Riga)

Summary

It has been shown that by the deviation of the logarithm of viscosity from additivity e may judge of the nature of the chemical process taking place in liquid systems and of e molecular compounds formed.

On this basis the systems

$$C_6H_5NH_2 — C_5H_5N$$
$$ZnSO_4 — (NH_4)_2SO_4 — H_2O$$
$$BaJ_2 — NaJ — CH_3OH$$

re studied.

It was concluded that in these systems the molecular compounds $(NH_4)_2[Zn(SO_4)_2]$ d $C_6H_5NH_2 : C_6H_5N$ appear and the compound $Na(BaJ_3)$ is likely to form.

ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГУТТАПЕРЧИ ОТ СТЕПЕНИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Т. И. Соголова, Б. И. Айходжаев и В. А. Каргин

В настоящее время имеется много работ, посвященных изучению механических свойств линейных кристаллических полимеров [1—9]. Однако знчительно реже встречаются работы по механическим свойствам структуррованных кристаллических полимеров [10—15]. Между тем практическ значение таких исследований очень велико. Известно, что высокомолекуля ные вещества в процессе получения, обработки и эксплуатации могут ра ветвляться или структурироваться. Физико-механические свойства полим ров при разветвлении и особенно при образовании пространственны структур значительно изменяются.

В связи с этим представляло интерес выяснить, как будут изменять механические свойства структурированных кристаллических полимеро в широком интервале температур.

Объектом исследования была выбрана гуттаперча — кристаллич ский полимер, который может легко структурироваться вследствие н личия двойных связей.

Гуттаперча содержала: 90% углеводорода гутты, 7% смолы, 0,8% золы и 2,2% други органических веществ. Структурирование ее осуществлялось путем вулканизации с рой. Вначале гуттаперча вальцевалась на микровальцах при 80° С, затем к ней доба лялся неозон-Д (1,0% по весу к гуттаперче) и различные количества тонкодисперсн серы. Вулканизация осуществлялась в прессах (при 143° С и давлении 3 *кг/см*^{2}) в т чение 120 мин.*

Основные исследования были посвящены изучению деформации растяжения тонки пленок в широком интервале температур. Кроме того, изучалось изменение величи обратимых деформаций гуттаперчи в зависимости от степени структурирования. Изм рение обратимой деформации производилось через 1 мин. после разрыва образцов б дополнительного прогрева. Величины обратимых деформаций исходной гуттаперч и содержащей 1,4% связанной серы, измеренные через 1 мин., 20 мин. и 90 суток, пра тически были одинаковыми. Следовательно, длительность усадки не влияла замет на величины обратимых деформаций. Растяжение тонких пленок гуттаперчи осущес влялось на динамометре, сконструированном в лаборатории коллоидной хими физико-химического института им. Л. Я. Карпова [1].

Наряду с механическими свойствами изучались структура и сорбционные свойств структурированной гуттаперчи. Рентгенограммы образцов снимались на универсально рентгеновской установке для рентгеноструктурного анализа. Они получались на K излучении меди с никелевым фильтром. Рентгеновская камера была плоскокассетна с расстоянием до пленки 25 *мм*. Микрофотометрирование рентгенограмм проводилос на микрофотометре МФ-4, при одинаковых условиях для всех образцов.

Измерение сорбционных свойств гуттаперчи осуществлялось на вакуумных веса Мак-Бена.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРИРОВАНИЯ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУТТАПЕРЧ

Вначале изучалось влияние степени структурирования на механически свойства гуттаперчи при 20° С. Из рис. 1 видно, что исходная гуттаперч обладает высокими значениями прочности и напряжения рекристаллизации**. Деформация гуттаперчи происходит с образованием шейки, и крива

---

* Следует указать, что во всех случаях, когда приводятся данные, относящиес к гуттаперче, содержащей связанную серу, имеются в виду вулканизаты гуттаперчи

** Напряжением рекристаллизации называется напряжение, при котором про исходит образование шейки и начинается развитие больших деформаций. Особенност механических свойств кристаллических полимеров были разобраны в работах [1, 7, 8]

стяжения на графиках напряжение — удлинение состоит из трех линейх участков, характерных для кристаллических полимеров. Следует метить, что после прекращения действия силы часть деформации быстро аример, через 1 мин.) снимается. Эта часть деформации в дальнейшем дет именоваться обратимой деформацией, в то время как остающаяся сть деформации будет именоваться условно необратимой деформацией. случае кристаллических полимеров условно необратимая деформация еет высокоэластическую природу, а ее «остаточный» характер обусловлен ристаллическим состоянием полимера.

При наличии в гуттаперче небольшого количества связанной серы 0,5%) форма кривой растяжения на графиках напряжение — удлиние практически сохраняется. Однако наподается уменьшение значения напряжения кристаллизации, некоторое увеличение деормируемости и значений обратимой деформации. По мере увеличения содержания связнной серы уменьшаются значения прочнос, напряжения рекристаллизации, увеличиется общее удлинение и изменяется форма ривой растяжения: снижается высота плоадки, возрастает ее протяженность; постенно исчезает резкая граница перехода со торого на третий участок. Также изменятся величины обратимой деформации. Если исходной гуттаперчи при 20° С обратимо его 30% разрывной деформации, то у гутперчи, содержащей 1,4% связанной серы, братимо 90%, а у гуттаперчи, содержащей 7% связанной серы, деформация полностью братима (табл. 1).

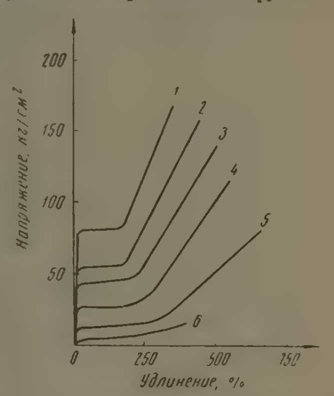


Рис. 1. Влияние различного количества связанной серы на механические свойства гуттаперчи при 20°С. Содержание связанной серы: *1* — исходная гуттаперча; *2* — 0,5%; *3* — 0,8%; *4* — 1,4%; *5* — 3,1%; *6* — 4,7%

При содержании связанной серы в количестве 1,4 и 3,1% гуттаперча еще деформиуется подобно кристаллическим полимерам обладает высокими значениями прочности. днако наблюдается уменьшение напряжения рекристаллизации и повышение деформируемости. По-видимому, аличие такого количества поперечных связей уже приводит к значительому изменению кристаллического состояния гуттаперчи, вследствие его по эластическим свойствам она становится каучукоподобной.

Когда содержание связанной серы достигает значения 4,7%, гуттаперча еформируется, подобно аморфным полимерам и обладает пониженными начениями прочности. Прочность во всех опытах рассчитывалась на ачальное сечение образца. У исходной гуттаперчи она равна 170 *кг/см²*, гуттаперчи, содержащей 4,7% связанной серы, 17 *кг/см²*.

По мере увеличения содержания связанной серы уменьшается также начение модулей упругости* при 20° С (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что модуль упругости аморфной гуттаперчи равен) *кг/см²*. Это значение характерно для каучуков, находящихся в аморфом состоянии [16].

На основании этого, а также из сравнения значений модулей упругости ри 20 и 60° С можно сделать вывод о том, что по мере увеличения содержаия поперечных связей механические свойства гуттаперчи приближаются свойствам аморфных каучукоподобных полимеров и особенно наглядно то проявляется в гуттаперче, содержащей 4,7% связанной серы.

---

* Модуль упругости определялся при деформациях, не превышающих 8%. При их деформациях зависимость напряжение-деформация имеет линейный характер. корость растяжения образцов равнялась 8%/мин.

Таблица 1

Зависимость величины обратимых деформаций гуттаперчи от содержания связанно серы, при различных температурах

Температура усадки, °С	Содержание связанной серы, %	Разрывная деформация, %	Обратимая деформация, %	Условно необратимая деформация, %	Отношение обратимой деформации к разрывно
20	0,0	350	100	250	0,28
	0,5	440	140	300	0,32
	0,8	500	200	300	0,40
	1,4	530	470	60	0,90
	3,1	650	630	20	0,97
	4,7	400	400	0	1,00
30	0,0	450	200	200	0,44
	0,5	450	200	250	0,44
	0,8	570	320	250	0,56
	1,4	1000	980	20	0,98
	3,1	1100	1080	20	0,99
	4,7	600	600	0	1,00
40	0,0	450	250	200	0,44
	0,5	550	250	300	0,45
	0,8	670	620	50	0,92
	1,4	1350	1330	20	0,98
	3,1	1200	1180	20	0,99
	4,7	460	460	0	1,00
50	0,0	450	250	200	0,55
	0,5	450	300	150	0,66
	0,8	900	880	20	0,98
	1,4	1400	1400	0	1,00
	3,1	1100	1100	0	1,00
	4,7	400	400	0	1,00
60	0,0	1800*	0	1800	—
	0,5	1600*	0	1600	—
	0,8	900	900	0	1,00
	1,4	1100	1100	0	1,00
	3,1	800	800	0	1,00
	4,7	350	350	0	1,00

* При таких растяжениях образцы не разрывались.

Поскольку такие свойства кристаллических полимеров, как прочность, напряжение рекристаллизации, модуль упругости и форма кривой растяжения определяются наличием кристаллов, то значительные изменения этих свойств связаны с изменением кристаллического состояния полимеров. По-видимому, возникновение поперечных связей приводит к уменьшению регулярности в расположении цепей и к ограничению условий проявления гибкости молекул. Оба эти фактора препятствуют образованию кристаллов.

На изменение кристаллического состояния при образовании поперечных связей указывает и исследование структуры гуттаперчи, содержащей различное количество связанной серы. На микрофотометрических кривых

ис. 2) показано, что при введении 1,4 и 3,1% связанной серы в гуттаперчу ее кристалличность уменьшается, а в гуттаперче, содержащей 4,7% вязанной серы, кристалличность отсутствует совсем.

Поскольку при введении в гуттаперчу 1,4% связанной серы она ставится в значительной степени эластичной, было существенным выяснить, к влияет наличие поперечных связей на сорбционные свойства гуттаперч. В связи с этим были проведены опыты, в которых осуществлялась сорбция паров *н*-гексана гуттаперчей при 25° С. Для сравнения был взят лканизат натурального каучука. Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 3.

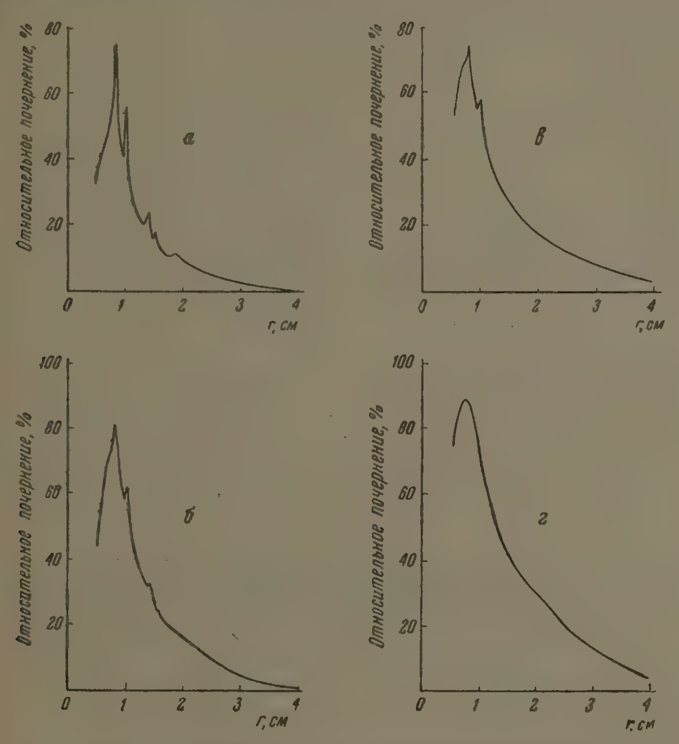


Рис. 2. Микрофотометрические кривые рентгенограмм гуттаперчи. Содержание связанной серы: *а* — исходная гуттаперча; *б* — 1,4%; *в* — 3,1%; *г* —4,7%. По оси абсцисс — расстояние от центра рентгенограммы в сантиметрах; по оси ординат — относительное почернение

Из рис. 3 видно, что изотерма сорбции вулканизата натурального аучука лежит выше изотерм сорбции гуттаперчи. Наиболее низко проходит изотерма сорбции исходной гуттаперчи, а в промежутке находится зотерма сорбции вулканизованной гуттаперчи. Следовательно, такая уттаперча и по сорбционным свойствам приближается к слабовулканиованному натуральному каучуку (содержащему 1,7% связанной еры).

Увеличение сорбционной способности при вулканизации гуттаперчи вязано, по-видимому, главным образом, с тем, что при вулканизации при 43° С в гуттаперче после охлаждения фиксируется менее плотная упаковка из-за возникших поперечных связей.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУТТАПЕРЧИ, СОДЕРЖАЩЕЙ РАЗЛИЧНОЕ КОЛИЧЕСТВО СВЯЗАННОЙ СЕРЫ

Поскольку возникновение поперечных связей приводит к аморфизации и значительному изменению свойств гуттаперчи, представляло интерес выяснить, как изменяются механические свойства исходной и структурированной гуттаперчи в широком интервале температур. Оказалось, что при повышении температуры до температуры плавления кристаллов (~55° С) сохраняется форма кривой растяжения, характерная для кристаллических полимеров, с той лишь разницей, что с повышением температуры переходы от первого ко второму и от второго к третьему участку становятся плавными и наблюдается некоторое увеличение обратимой деформации (рис. 4,

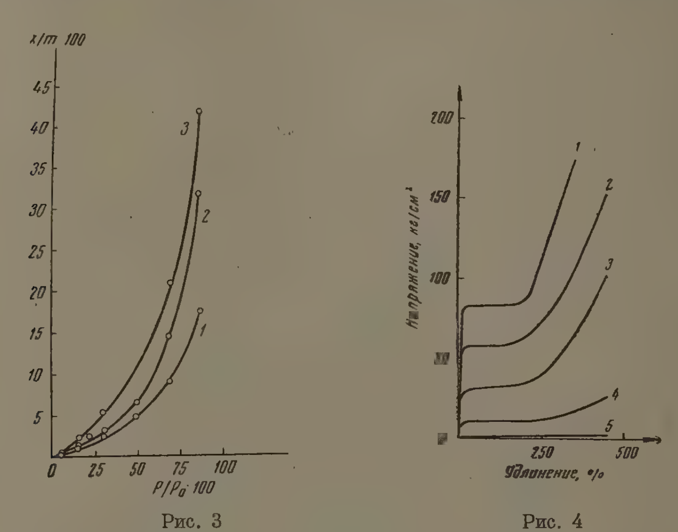


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Изотерма сорбции *н*-гексана гуттаперчей и вулканизатом натурального каучука: *1* — исходная гуттаперча; *2* — гуттаперча, содержащая 1,4% связанной серы; *3* — вулканизат натурального каучука, содержащий 1,7% связанной серы. $\frac{x}{m}\cdot 100$ — весовое отношение сорбированного *н*-гексана к весу полимера в процентах; $\frac{p}{p_0}\cdot 100$ — относительная упругость паров *н*-гексана в процентах

Рис. 4. Зависимость механических свойств исходной гуттаперчи от температуры: *1* — 20; *2* — 30; *3* — 40; *4* — 50; *5* — 60°С

табл. 1). Такой плавный переход обнаруживается уже при 40° С, что, по-видимому, связано с заметным уменьшением кристалличности.

При 50° С исходная гуттаперча находится еще в кристаллическом состоянии, а при 60° С становится полностью аморфной и деформируется без образования шейки.

Исследование механических свойств структурированной гуттаперчи в широком интервале температур показало, что механические свойства гуттаперчи, содержащей 0,5% связанной серы, аналогичны свойствам исходной гуттаперчи. Однако наблюдается некоторое снижение прочности, напряжения рекристаллизации и увеличение величины обратимых деформаций при соответствующих температурах.

При введении 1,4% связанной серы, при 30° С (рис. 5) происходило уменьшение прочности, напряжения рекристаллизации и резкое увеличе-

разрывной и обратимой деформации. Несмотря на сравнительно боль- е содержания поперечных связей, форма кривых растяжения имела вид, актерный для кристаллических полимеров. При этом значительно растала деформируемость, которая при 40° С достигала 1350%. Следует зать, что при 40° С практически деформация таких образцов была атимой (табл.1). В этой темпера- ной области еще сохраняется крис- лическая структура, и в то же мя начинают играть существенную ь образовавшиеся пространствен- связи.

Аналогичными свойствами обла- т и гуттаперча, содержащая 3,1% занной серы.

Если рассмотреть механические йства аморфной гуттаперчи(содер- щей 4,7% связанной серы) в ши- ом интервале температур, то ока- ается, что при увеличении темпе- уры от 20 до 60° С не наблюдается кого изменения механических йств, обусловленного в исходной таперче плавлением кристаллов с. 6.)

Таблица 2

Зависимость модуля упругости гуттаперчи (E) от содержания связанной серы

Содержание серы, %		E, кг/см²	
Связанной	Свободной	20°	60°
0,0	0,0	1500	5
0,8	1,2	1000	10
1,4	3,6	600	16
4,7	10,3*	20	22

* Контрольные опыты показали, что введение 16,6% серы в гуттаперчу (без вулканизации) не приводит к существенному изменению механических свойств исходной гуттаперчи.

Следует отметить, что наличие значительного количества поперечных зей не дает возможности для развития больших деформаций даже при ышении температуры.

Кроме того, изучались механические свойства гуттаперчи, содержащей личное количество связанной серы, при пературах, превышающих температуру вления кристаллов. Оказалось, что при ой аморфизации прочность и удлинение, мере увеличения числа поперечных связей, чале возрастают, а затем при сохранении чности деформируемость снижается.

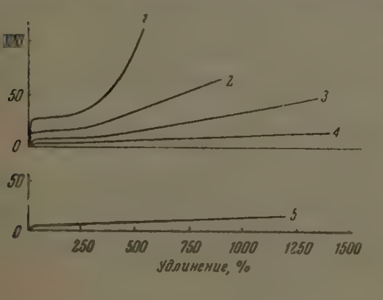


Рис. 5

Рис. 6

. 5. Зависимость механических свойств гуттаперчи, содержащей 1,4% связанной серы, от температуры: *1* — 20; *2* — 30; *3* — 40; *4* — 50; *5* — 60°С

. 6. Зависимость механических свойств гуттаперчи, содержащей 4,7% связанной серы, от температуры: *1* — 20; *2* — 30; *3* — 40; *4* — 50; *5* — 60°С

Увеличение прочности и деформируемости в начале структурирования, видимому, связано с тем, что при высоких температурах поперечные свя- репятствуют вязкому течению и благоприятствуют проявлению высоко-

эластических свойств гуттаперчи. Дальнейшее увеличение числа поперечных связей ограничивает развитие больших деформаций.

Если рассмотреть значения модулей упругости гуттаперчи, содержаще[й] различное количество связанной серы, при 20 и 60° С, то получается, что по мере увеличения числа поперечных связей, модуль упругости резко уменьшается у гуттаперчи, находящейся в кристаллическом состоянии, и возрастает у гуттаперчи, находящейся в аморфном состоянии (табл. 2).

Таким образом, результаты исследований гуттаперчи, содержащей различное количество связанной серы, в широком интервале температур показали, что механические свойства структурированной гуттаперчи при температурах ниже плавления определяются, главным образом наличием кристаллов, а выше температуры плавления зависят от числа поперечных связей.

ВЛИЯНИЕ ПОПЕРЕЧНЫХ СВЯЗЕЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГУТТАПЕРЧИ ПРИ ПОВТОРНЫХ РАСТЯЖЕНИЯХ

Поскольку процесс растяжения кристаллических полимеров сопровождается рекристаллизацией и последующей ориентацией, а возникновение поперечных связей приводит к изменению кристаллического состояния полимеров, было существенно выяснить, в какой мере наличие поперечных связей сказывается на изменении механических свойств гуттаперчи после однократного растяжения и последующей усадки при различных температурах. Для этой цели при 20° С образцы гуттаперчи были максимально растянуты (без разрыва). Затем образцы прогревались в течение 20 мин. в свободном состоянии при различных температурах, охлаждались до 20° С и изучались их механические свойства (рис. 7—11). Следует заметить, что в тех случаях, когда после однократного растяжения и последующей усадки образцы не восстанавливали свою форму, то для повторных измерений из них снова вырезались образцы, равные по длине исходным.

Из рис. 7 и 8 видно, что механические свойства исходной гуттаперчи, содержащей 0,5% связанной серы, при повторных растяжениях резко зависят от температуры, при которой происходила усадка.

Если усадка осуществлялась при температурах до 45° С, т. е. ниже температуры плавления кристаллов гуттаперчи, то значительная часть деформации оставалась условно необратимой; образцы оставались в значительной степени ориентированными, обладали высокими значениями прочности и малой деформируемостью (рис. 7 и 8). Повторная деформация таких образцов происходила без образования шейки, и форма кривых растяжения была подобна форме аналогичных кривых ориентированных полимеров.

Такие же результаты были получены при повторных растяжениях полиамидов [1].

Если усадку осуществлять при 55—70°С, т. е. при температурах выше температуры плавления кристаллов гуттаперчи, то образцы восстанавливали свою форму и возвращались к исходному состоянию и по механическим свойствам при повторных деформациях вели себя подобно исходной гуттаперче (рис. 7 и 8).

Таким образом, изучение повторных деформаций образцов гуттаперчи, у которых усадка осуществлялась при различных температурах, показало, что одна и та же гуттаперча (исходная и содержащая 0,5% связанной серы) обладает различными свойствами в зависимости от температуры усадки.

При повторных деформациях гуттаперчи, содержащей 1,4% связанной серы, обнаружилось, что если усадка осуществлялась при 20° или 35° С, то сохранялась значительная часть ориентации и гуттаперча вела себя при повторных растяжениях подобно ориентированному полимеру (рис. 9).

Если усадка осуществлялась при 45° С, когда сохранялось еще кристал-

ческое состояние гуттаперчи, то получалось, что все деформации были уже лностью обратимыми. Структурные исследования также указывали на утствие ориентации кристаллов, после усадки при 45° С.

Повторная деформация такой гуттаперчи происходила с образованием йки, подобно деформации исходной гуттаперчи. Исследование струк-

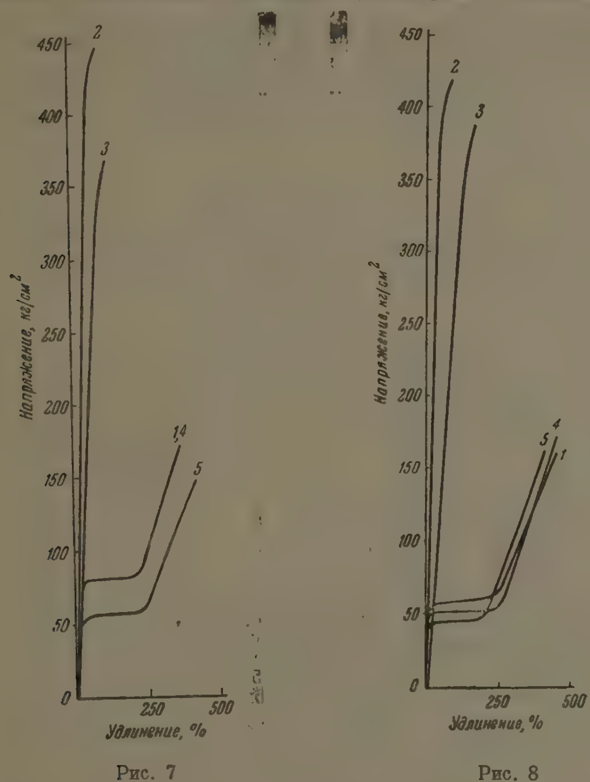


Рис. 7 Рис. 8

Рис. 7. Кривые повторного растяжения исходной гуттаперчи при 20°С после однократного растяжения и усадки при различных температурах: *1* — растяжение исходной гуттаперчи; *2* — повторное растяжение после усадки при 20°С; *3* — повторное растяжение после усадки при 45°С; *4* — повторное растяжение после усадки при 55°С; *5* — повторное растяжение после усадки при 70°С

Рис. 8. Кривые повторного растяжения гуттаперчи, содержащей 0,5% связанной серы, при 20°С после однократного растяжения и усадки при различных температурах: *1* — растяжение гуттаперчи, содержащей 0,5% связанной серы; *2* — повторное растяжение после усадки при 20°С; *3*—повторное растяжение после усадки при 45°С; *4* — повторное растяжение после усадки при 55°С; *5* — повторное растяжение после усадки при 70°С

ры при 45 °С показало, что хотя еще и не происходит полного плавния кристаллов, но ориентация их быстро исчезает.

В исходной же гуттаперче исчезновение ориентации кристаллов происдит только после плавления кристаллов.

Различие в дезориентации кристаллов исходной гуттаперчи, и содержай 1,4% связанной серы, при 45° С можно легко понять.

Поскольку цепные молекулы структурированного полимера связаны диную пространственную структуру, то при растяжении в нем возни-

кают внутренние напряжения, обусловленные существованием поперечны
связей, препятствующих свободному перемещению отдельных участк
цепей.

Наличие внутренних напряжений благоприятствует процессу дез
риентации. Поэтому после усадки при 45° С кристаллы сохраняются,
их ориентация исчезает.

При ориентации исходной гуттаперчи, вследствие отсутствия поперечны
связей, дополнительные внутренние напряжения не возникают, и полная д
зориентация происходит только после плавления кристаллов.

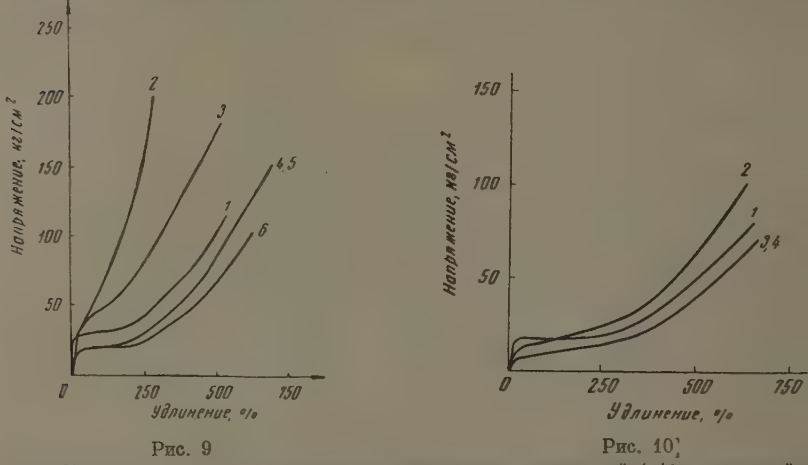


Рис. 9 Рис. 10

Рис. 9. Кривые повторного растяжения гуттаперчи, содержащей 1,4% связанной с
ры, при 20°С после однократного растяжения и усадки при различных температур
1 — растяжение гуттаперчи, содержащей 1,4% связанной серы; *2* — повторное рас
жение после усадки при 20°С; *3* — повторное растяжение после усадки при 35°
4 — повторное растяжение после усадки при 45°С; *5* — повторное растяжение пос
усадки при 55°С; *6* — повторное растяжение после усадки при 70°С

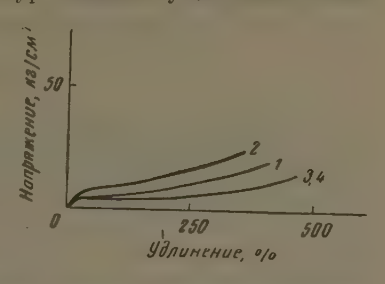
Рис. 10. Кривые повторного растяжения гуттаперчи, содержащей 3,1% связанн
серы, при 20°С после однократного растяжения и усадки при различных темпе
турах: *1* — растяжение гуттаперчи, содержащей 3,1% связанной серы; *2* — повтор
растяжение после усадки при 20°С; *3* — повторное растяжение после усадки п
35°С; *4* — повторное растяжение после усадки при 45°С

Такое предположение подтверждается еще тем фактом, что чем боль
содержание связанной серы, тем при более низких температурах прои
ходит дезориентация кристаллов. Так, например, дезориентация криста
лов у гуттаперчи, исходной и содержащей 0,5% связанной серы, происход
при 55° С у гуттаперчи, содержащей 1,4% связанной серы, при 45° С,
у гуттаперчи, содержащей 3,1% связанной серы, при 40° С.

Исследования повторных деформаций гуттаперчи, содержащей 3,1
связанной серы, показало, что, несмотря на различные температуры, п
которых происходила усадка, свойства образцов практически мало отл
чались друг от друга (рис. 10). Во всем исследованном температурном инте
вале деформации были практически обратимыми, и повторные растяжен
при 20°С были подобны растяжению исходной кристаллической гуттаперч
Однако значения напряжения рекристаллизации всегда были ниже, ч
у гуттаперчи, исходной и содержащей 1,4% связанной серы.

При повторных растяжениях аморфной гуттаперчи (содержащ
4,7% связанной серы) обнаружилось, что механические свойства ее
зависят от температуры усадки, и она деформируется подобно аморфно
полимеру, находящемуся в высокоэластическом состоянии (рис. 11).

аким образом, изучение повторных деформаций структурированной перчи в широком интервале температур показало существенное влия-



11. Кривые повторного растяжения ерчи, содержащей 4,7% связанной при 20°С после однократного растяжения дки при различных температурах. 1 — жение гуттаперчи, содержащей 4,7% нной серы; 2 — повторное растяжение усадки при 20°С; 3 — повторное растя- после усадки при 35°С; 4 — повторное астяжение после усадки при 45°С

структурирования на механические свойства кристаллического мера и дало возможность установить основные черты связи между нью структурирования и комплексом механических свойств.

ВЫВОДЫ

В широком интервале температур исследована зависимость ком- а механических свойств гуттаперчи от степени ее структурирования.

Показано, что повышение степени структурирования гуттаперчи одит к уменьшению ее кристалличности. Существует степень структу- вания, при которой гуттаперча не кристаллизуется и проявляет уконодобные свойства.

Для структурированной гуттаперчи, находящейся в кристалличе- состоянии, прочность, модули упругости и некоторые другие механи- е свойства определяются степенью кристалличности, являющейся цией степени структурирования. Для структурированной гуттаперчи, дящейся в аморфном состоянии (при больших степенях структури- ния, или при температурах выше температуры плавления), механиче- свойства определяются непосредственно степенью структурирования.

Для гуттаперчи, вулканизованной при 143°С, находящейся в кри- ическом состоянии, при каждой температуре имеются дозировки свя- й серы, при которых характерный для кристаллических полимеров лекс механических свойств сочетается с повышенным значением мируемости.

изико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
3.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 27, 1039, 1208, 1213, 25, 1953.
A. Horsley a. H. A. Nancarrow, Brit. Journ. Appl. Phys., 2, 345, 51.
M. Bryant, Journ. Polym. Sci., 2, 547, 1947.
Brown, Ind. Eng. Chem., 46, 1962, 1954.
A. Sperati, W. A. Franta a. W. H. Stackweaher, Journ. Amer. em. Soc., 75, 6127, 1953.
B. Richards, Trans. Farad. Soc., 42, 10, 1946.
А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 29, 469, 1955.
А. Каргин и Г. Л. Слонимский, Усп. химии, 24, 785, 1955.
o Mandelkern, Chem. Rev. 56, № 5, 903, 1956.
Charlesby, Proc. Roy. Soc., A218, 245, 1953.
Charlesby, Proc. Roy. Soc., A223, 382, 1954.
Charlesby, Rev. Gener. Caouth., 32, 39, 1955.
С. Кузьминский и В. Ф. Черткова, ДАН, 107, 428, 1956.
I. Карпов, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии, дел химический, Москва, 1955.
W. Ryan, Nucleonics, 11, 13, 1953.
А. Догадкин, Химия и физика каучука, Госхимиздат. 1947.

THE DEPENDENCE OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF GUTTA-PERCH ON THE DEGREE OF STRUCTURIZATION AND ON THE TEMPERATURE

T. I. Sogolova, B. I. Aikhodzhaev, V. A. Kargin *(Moscow)*

Summary

The dependence of the group of mechanical properties of gutta-percha on the deg of its structurization has been studied over a wide range of temperatures. The increase structurization of the gutta-percha has been shown to lead to a fall in its crystallini At a certain degree of structurization gutta-percha does not crystallize and manife rubber-like properties. For the structurized gutta-percha in the crystalline state, strength, modulus of elasticity and several other mechanical properties are determined the degree of crystallinity which in itself is a function of the structurization. For struc rized gutta-percha in the amorphous state (at high degrees of structurization or at tem ratures above melting), the mechanical properties are directly determined by the deg of structurization. For structurized gutta-percha in the crystalline state there is a dose bound sulfur at each given temperature, for which the complex of mechanical propert characteristic of the crystalline polymer is associated with increased deformability

ОБНАРУЖЕНИЕ СВОБОДНОГО ГИДРОКСИЛА ПО СПЕКТРАМ ГЛОЩЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ ПРОДУКТОВ ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Г. А. Корсуновский

Известная фотохимическая реакция разрядки иона гидроксила в растворах солей хвалентного железа при освещении в области поглощения последних, подробно ледованная Эвансом и Юри [1, 2], предположительно протекает по следующему анизму:

$$Fe^{3+}OH^- \rightarrow Fe^{2+}OH^{\cdot}. \qquad (1)$$

Образующиеся свободные радикалы гидроксила могли быть обнаружены либо ем взаимодействия с органическими добавками по появлению вторичных продуктов, еделяемых методами химического анализа, либо методом полимеризации. В рабо- [1, 2] радикалы OH, образованные при фотохимической реакции в растворе перрата железа, инициировали полимеризацию метилметакрилата, добавленного в рас-).

При взаимодействии с ароматическими соединениями радикалы OH образуют перные и вторичные оксипроизводные. Впервые этот метод был применен Штейном и ссом [3] при радиолизе воды и в дальнейшем развит Бэйтсом и Юри [4] и Баксэнлом и Мэджи [5]. Взаимодействие гидроксила с бензолом происходит по механизму:

$$C_6H_6 + OH^{\cdot} \rightarrow C_6H_5^{\cdot} + H_2O; \qquad (2)$$
$$C_6H_5^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow C_6H_5OH; \qquad (3)$$
$$2C_6H_5 \rightarrow H_5C_6 - C_6H_5, \qquad (4)$$

ая в результате реакции фенол и дифенил. Более сложные ароматические соедине- переходят в соответствующие высшие продукты окисления.

Образование свободного радикала гидроксила в водных растворах происходит же при фотоокислении воды на поверхности окиси цинка. Эта фотохимическая реак-, сопровождающаяся образованием перекиси водорода, была открыта Бауром и йвейлером [6] и подробно исследована в ряде последующих работ. В результате ии электрохимических исследований, В. И. Веселовским [7] был впервые предложен дующий механизм реакции:

$$ZnO \xrightarrow{h\nu} e + ZnO^+; \qquad (5)$$
$$e + O_2 \rightarrow O_2^-; \qquad (6)$$
$$O_2^- + H_2O \rightarrow HO_2 + OH^-; \qquad (7)$$
$$2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2; \qquad (8)$$
$$ZnO^+ + OH^- \rightarrow ZnO[OH^{\cdot}]_{абс}.$$

акция начинается переходом электрона полупроводника в зону проводимости, миг-цией его до поверхности кристалла и захватом молекулой кислорода с образованием лекулярного иона. Обязательное участие кислорода в этой реакции было доказано лвертом и его сотрудниками [8] путем добавления изотопа кислорода O^{18} в реакционный сосуд. При этом было установлено, что кислород в перекиси водорода потребляется только из воздуха в сосуде.

Окончательными продуктами реакции являются перекись водорода и радикалы дроксила, причем последние либо рекомбинируют, давая воду и кислород, либо при-дит к обратным реакциям, тормозя образование перекиси водорода. Если в растворе исутствуют органические добавки, например бензол или его производные, то радикалы гидроксила, взаимодействуя с ними по уравнениям (2) —(4), исключаются реакции, и выход перекиси увеличивается. Исследованию влияния этих добавок посвящен ряд работ [9—11], в которых установлено, что одновременно с образованием рекиси водорода образуются продукты окисления (гидроксилирования) добавленных ществ.

В нашей работе мы применили спектроскопический метод для определе-я продуктов гидроксилирования бензола при фотохимической реакции водном растворе хлорного железа и водной суспензии окиси цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика. Испытуемый раствор хлорного железа концентрации 10^{-2} или суспензия окиси цинка в воде (5 *мг/мл*) взбалтывался с небольшим количеств бензола до получения насыщенного раствора последнего в воде (10^{-2} *M*). Далее образ в стеклянной ампуле подвергался в течение часа освещению ртутной лампой чер фильтр БС-7 излучением с длиной волны 366 *mμ*. Более длинноволновое излучен (ртутные линии 404, 408 *mμ* и т. д.) не отфильтровывалось, так как оно было фот химически неактивно. Энергетическая освещенность для длины волны 366 *mμ* ра считывалась по данным Шкловера [12] и составляла на расстоянии 250 *мм* за фильтр БС-7≅650 *μV/см²*. Контрольная ампула с тем же содержимым находилась в темнот В случае суспензии окиси цинка обе ампулы подвергались периодическому встр хиванию для лучшего перемешивания суспензии. После освещения суспензия из обе ампул фильтровалась, а раствор хлорного железа перегонялся, и спектр поглощен фильтрата или дестиллата измерялся на спектрофотометре СФ-4, причем в кювету сра нения наливался фильтрат (дистиллат) из неосвещенной ампулы. Удаление непроре гировавшего бензола, поглощение которого могло исказить вид спектра, производ лось либо путем естественного его испарения в течение 1—2 суток, либо продувани воздуха через фильтрат. При перегонке бензол, как правило, уходил с первы порциями пара.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Хлорное железо. Наличие ионных пар $Fe^{3+}\,OH^-$ в подки ленных растворах железных солей было доказано спектроскопичес Рабиновичем и Стокмейером [13]. В указанных выше работах [1, 2, 4, применялся раствор перхлората железа, где эти комплексы наибол устойчивы. Мы в наших опытах воспользовались свежеприготовленны раствором хлорного железа *, так как стремились избежать введени больших количеств кислоты, необходимой для стабилизации раствора пе хлората. Полоса поглощения раствора хлорного железа имеет границу 380 *mμ*. Спектр поглощения дестиллата освещенного раствора, измеренно относительно дестиллата неосвещенного, представлен на рис. 1. На это же рисунке представлен для сравнения спектр поглощения фенола конце трации $2\cdot10^{-4}$ *M*.

Как видно из рисунка, фотохимическая реакция лучше проход в отсутствие воздуха. По мере стояния раствора хлорное железо гидрол зуется, раствор мутнеет вследствие выпадения гидрата окиси желе и способность к образованию фенола падает.

Порядок квантового выхода образования фенола в этой реакции ок зался порядка 0,05, считая, что в ампуле объемом 10 *мл* образует около $2\cdot10^{-4}$ *M* фенола, а количество поглощенных квантов при услов полного поглощения и указанной выше мощности излучения равно 2·10 Этот выход вдвое меньше полученного Баксендэйлом и Мэджи [5] для пе хлората, освещенного излучением с длиной волны 313 *mμ*.

Окись цинка. Спектр поглощения фильтрата освещенной с спензии, измеренный относительно фильтрата неосвещенной, пре ставлен на рис. 2. Помимо уже известной полосы поглощения фено при 270 *mμ* наблюдаются слабые полосы при 350 и 285 *mμ*, а также общ увеличение поглощения после 260 *mμ*. После перегонки дестиллата э полосы ослабляются, что свидетельствует о меньшей летучести с водян паром соединений, обладающих ими.

Квантовый выход образования фенола в этой реакции такого же порядк как при освещении раствора хлорного железа (0,05), в то время как ква товый выход перекиси водорода, по данным [9], составляет 0,5. Сто низкая величина квантового выхода может обусловливаться неполн взаимодействием радикалов, связанных с поверхностью, с бензолом,

* Фотохимическая реакция при λ=366 *mμ* с образованием радикала OH проис дит также в водных растворах сернокислого окисного железа и железо-аммиачн квасцов.

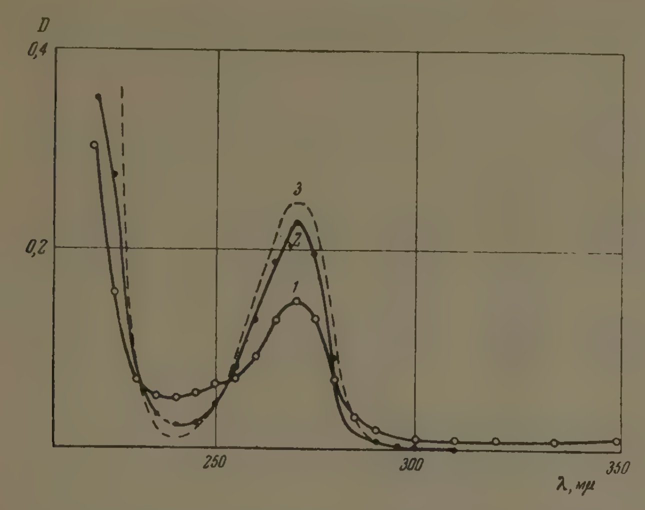


Рис. 1. Образование фенола в бензольно-водном растворе хлорного железа. *1* — освещение в воздухе; *2* — освещение в отсутствие воздуха; *3* — фенол в воде $2 \cdot 10^{-4} M$

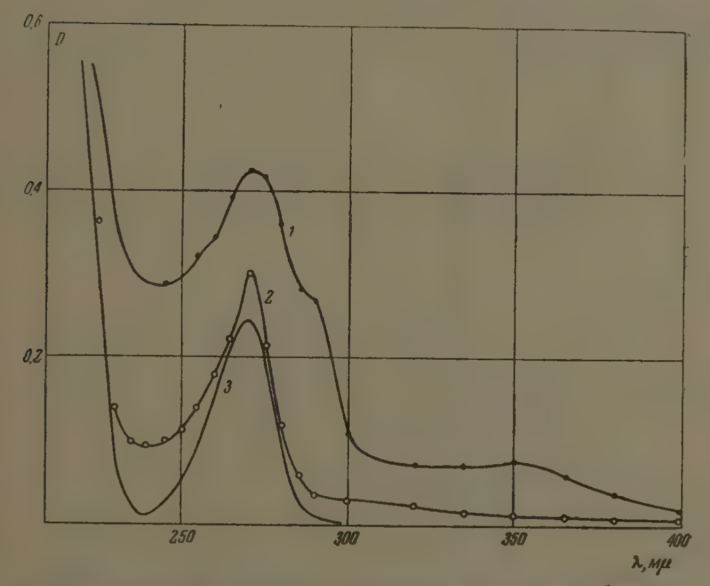


Рис. 2. Образование фенола в суспензии окиси цинка в бензольно-водном растворе. *1* — фильтрат освещенной суспензии; *2* — фильтрат после перегонки; *3* — фенол в воде $2 \cdot 10^{-4} M$

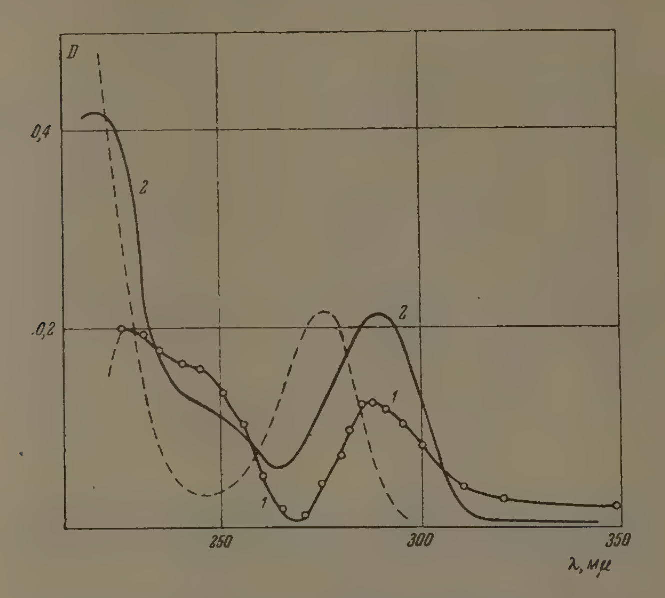


Рис. 3. Образование гидрохинона в суспензии окиси цинка в водном растворе фенола. *1* — фильтрат освещенной суспензии; *2* — гидрохинон в воде $2 \cdot 10^{-4} M$

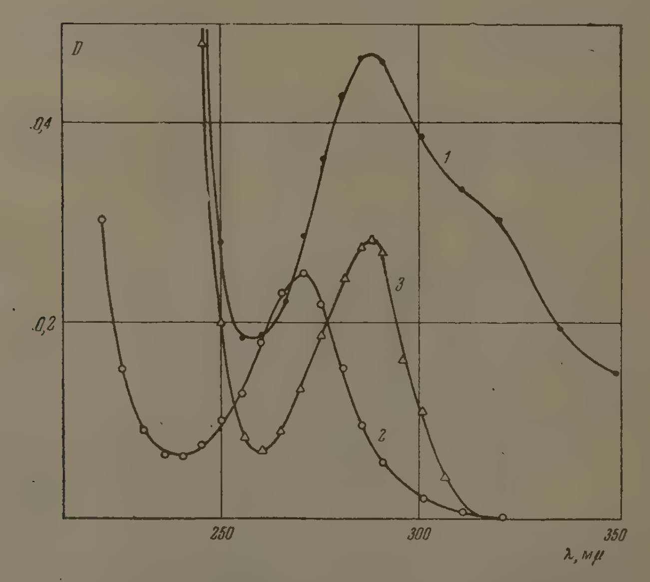


Рис. 4. Образование фенола в суспензии окиси цинка в бензольно-щелочном растворе. *1* — фильтрат освещенной суспензии; *2*—фильтрат после перегонки; *3* —раствор $1 \cdot 10^{-4} M$ фенола в $5 \cdot 10^{-2} M$ водном растворе KOH

же последующими реакциями фенола с образованием вторичных продуктов. Природа этих вторичных продуктов была определена путем освещения раствора фенола $2 \cdot 10^{-4}$ *M* в тех же условиях, что и бензольного раствора.

Спектр фильтрата освещенной суспензии относительно фильтрата неосвещенной приведен на рис. 3. Неосвещенный контрольный образец был разбавлен водой, чтобы компенсировать убыль фенола в освещенном. Вид полученного дифференциального спектра совпадает со спектром гидрохинона, приведенного на этом же рисунке, между тем как Мэркхэм и Лайдлер [9] считали вторичный продукт пирокатехином, хотя без достаточно точных доказательств. Спектр пирокатехина, приведенный на рисунке пунктиром, имеет максимум поглощения при 275 $m\mu$.

Кроме гидрохинона, наблюдается образование других более сложных продуктов, природу которых спектроскопически определить не удалось. В остатках после перегонки обнаружен коричневый продукт, поглощающий во всей ультрафиолетовой части спектра.

Метод спектрального обнаружения фенола применим и в щелочных средах. При этом образующийся фенол переходит в фенолят соответствующего щелочного металла, настолько сильно гидролизованный, что при перегонке фенол полностью уходит с паром. На рис. 4 представлены спектры поглощения фильтрата освещенной суспензии окиси цинка в бензольном щелочном растворе до перегонки и после, а также спектр щелочного раствора фенола (фенолята калия).

В заключение выражаю благодарность акад. А. Н. Теренину за ценные советы и постоянный интерес к этой работе.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность обнаружения радикала гидроксила, образующегося при фотохимической реакции в водных растворах хлорного железа и водной суспензии окиси цинка, по спектрам поглощения вторичных продуктов реакции.
2. Квантовый выход фенола, образующегося при указанных реакциях, оказался равным 0,05.
3. Установлено, что в результате последующих реакций гидроксилирования фенол превращается в высшие окси-производные, природу части которых удалось определить по спектрам поглощения.

Поступила
21. IX. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. M. G. Evans a. N. Uri, Nature, 164, 404, 1949.
2. M. G. Evans, M. Santappa a. N. Uri, Journ. Polym. Sci., 7, 243, 1951.
3. F. T. Framer, G. Stein a. J. Weiss, Journ. Chem. Soc., 3241, 1949.
4. H. G. Bates a. N. Uri, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 2754, 1953.
5. J. H. Baxandale a. J. Magee, Trans. Farad. Soc. 51, 205, 1955.
6. E. Baur, u. C. Neuweller, Helv. Chim. Acta, 10, 901, 1927.
7. В. И. Веселовский, Журн. физ. химии, 26, 509, 1952.
8. J. G. Calvert, K. Theurer, G. T. Rankin, a. W. H. McNevin, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 2575, 1954.
9. M. C. Markham a. K. J. Laidler, Journ. Phys. Chem., 57, 363, 1953.
10. T. R. Rubin, J. G. Calvert, G. T. Rankin, W. Mc Nevin, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 2850, 1953.
11. M. C. Markham, M. C. Hannan a. S. W. Ewans, Journ. Amer. Chem. Soc., 76, 820, 1954.
12. Д. А. Шкловер, Сборник матер. научно-технич. сессии светотехн., Госэнергоиздат, 1947.
13. E. Rabinowitch a. W. H. Stokmayer, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 335, 1942.

THE DETECTION OF FREE HYDROXYL WITH THE AID OF THE ABSORPTIO SPECTRA OF THE SECONDARV PRODUCTS OF PHOTOCHEMICAL REACTION IN AQUEOUS SOLUTION

G. A. Korsunovskiĭ (Leningrad)

Summary

The possiblity has been shown of detecting hydroxyl radicals formed in photochemic reactions in aqueous solutions of ferric chloride and in aqueous suspensions of zinc oxi by means of the absorption spectra of the secondary reaction products. The quantum yie of phenol formed in the reactions was found to be 0.05. It was established that as a resu of the ensuing hydroxylation reactions phenol is converted to higher oxy-derivative the nature of some of which was determined from the absorption spectra.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДСОРБИРОВАННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ. I

В. В. Юшина

Активные группы дегидраз представляют собой фосфо-пиридин-клеотиды и не содержат металла [1]. В то же время хорошо известно, большое число красителей способно функционировать в качестве пере-счиков водорода с образованием соответствующих лейко-форм.

Обратимое превращение красителя в лейко-форму с последующим ислением лейко-формы кислородом воздуха обусловливает возможность пользования красителей в качестве катализаторов окислительных оцессов.

Гхос и Бхаттачария изучили окисление пирокатехина метиленовой нью [2], Л. А. Николаев указал на большую каталитическую активность диго-кармина, адсорбированного на целлюлозе по отношению к реакции исления сероводорода [3]; ряд других примеров можно найти в извест-й монографии Михаэлиса [4].

Красители, способные к обратимому превращению в лейко-формы, име-несомненные черты сходства с активными группами дегидраз и с теми цествами, которые в биологических системах играют роль промежуточ-х звеньев в процессе переноса водорода.

Критерием для суждения об активности таких систем должно быть кое структурное соответствие между молекулой донора и обратимой темой краситель — лейко-форма.

С этой точки зрения, исследование случаев, в которых краситель из-ательно катализирует окисление субстрата, представляет больпюй щий интерес для химии биокатализаторов.

Другой важной задачей является возможность повышения активности асителей путем их адсорбции на специально подобранных носителях. кой адсорбционный катализатор был бы более совершенной моделью идразы и представлял бы известную ценность при сопоставлении наи-ее общих свойств ферментов со свойствами их моделей.

В настоящей работе излагаются результаты исследования каталити-кого действия метиленовой сини и тионина на реакцию окисления рогаллола и метола кислородом и описываются случаи их адсорбцион-й активации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика. Исследование хода окисления пирогаллола и метола проводилось юмометрическим методом в термостате. Точность отсчета температуры ±0,02°, точ-ть отсчета по газовой бюретке 0,02 *мл*.

Катализатор и окисляемое вещество помещались в колбу с двумя отростками и шивались непосредственно перед началом опыта. Предварительными эксперимен-и было установлено число качаний, при котором скорость реакции не зависит от тоты. Все опыты проводились в боратном буфере при pH = 7,2.

В опытах с метолом концентрация метола составляла 10 *мг/мл*, концентрация нина 0,004 *мг/мл*; для опыта были использованы метол, пирогаллол и крахмал ка; метол, кроме того, был очищен перекристаллизацией.

Каталитическая активность метиленовой ни и тионина. Было установлено, что тионин и метиленовая

синь проявляют значительную оксидазную активность в реакции окисления метола и пирогаллола (рис. 1, 2).

Важно подчеркнуть, что оксидазная активность по отношению к метолу обнаруживается в узком интервале pH (от 7,2 до 7,4). Снижение pH приводит к резкому снижению активности, а повышение pH приводит к столь значительному повышению скорости окисления самого метола, что каталитический эффект красителя трудно заметить.

Повышение каталитической активности красителя в адсорбированном состоянии. Мы исследовали несколько адсорбентов как неорганических, так и органических.

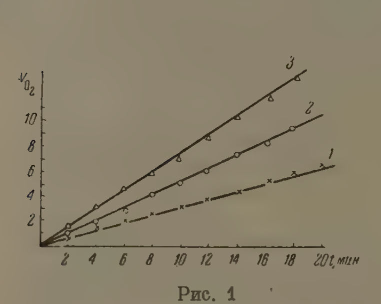


Рис. 1

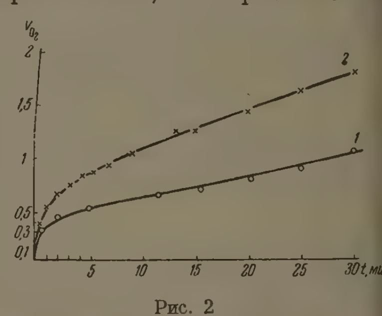


Рис. 2

Рис. 1. Ход поглощения кислорода: *1* — раствором метола в боратном буфере; *2* — раствором метола в присутствии тионина; *3* — раствором метола в присутствии тионина и 1 *мл* клейстеризованного крахмала при 34,4° С; общий объем кислорода 45 *мл*

Рис. 2. Ход поглощения кислорода: *1* — раствором пирогаллола; *2* — в присутствии метиленовой сини при 15°С. Общий объем раствора 45 *мл* концентрация красителя 0,016%

При этом оказалось, что силикагель практически не изменяет скорости реакции окисления метола и пирогаллола в присутствии названных красителей.

Адсорбция красителя на целлюлозе также не дала эффекта активации, а на порошке крахмала привела почти к полной потери активности.

Эти результаты интересно сопоставить с действием на красители клейстеризованного крахмала. Крахмальный клейстер* значительно активирует оксидазную активность красителя (рис. 1). Длительное кипячение крахмального клейстера, вызывавшее частичное гидролитическое расщепление, снижало активирующее действие крахмала. Хранение клейстера в течение суток не отражалось заметно на его свойствах.

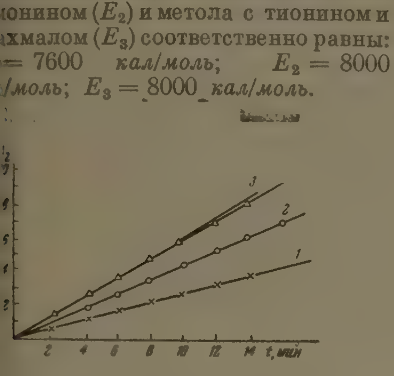
t, мин.	$\lg \frac{a}{a-x}$	$k \cdot 10^3$, вычислено по уравнению 1-го порядка
2	0,024	27,6
4	0,046	25,3
6	0,064	25,3
8	0,082	24,0
10	0,107	25,3
12	0,133	25,3

Далее было исследовано активирующее действие раствора декстрина. Декстрин, так же как и крахмал, оказался активатором оксидазной функции красителя (рис. 3).

Порядок реакции и энергия активации. Скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора. Реакция окисления метола кислородом приблизительно следует уравнению первого порядка по метолу. В таблице приведены типичные результаты окисления метола.

* Клейстер приготовлялся вливанием размешанного в холодной воде 1 *г* крахмала в горячую воду 97—98°. Общий объем раствора всегда оставался равным 100 *мл*

рис. 4 показана зависимость lg$k$ от $1/T$ для реакций окисления чистого ола, метола и красителя и метола в присутствии красителя и крахмала. Значение энергий активации для случаев чистого метола (E_1), метола ионином (E_2) и метола с тионином и хмалом (E_3) соответственно равны: = 7600 *кал/моль*; E_2 = 8000 /*моль*; E_3 = 8000 *кал/моль*.



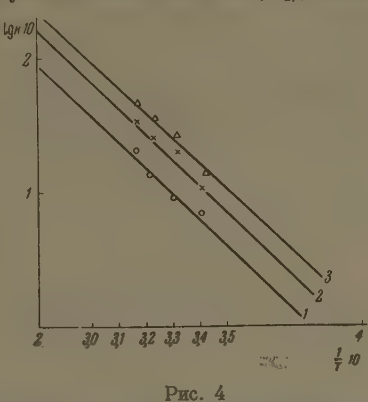


Рис. 3 Рис. 4

. 3. Ход поглощения кислорода: *1* — раствором метола; *2* — тот же раствор + + 15 *мл* тионина; *3* — то же + 1 *мл* декстрина, при 27°С

.. 4. Зависимость lg k от $1/T$: *1* — раствор метола + боратный буфер; *2* — раствор метола + тионин; *3* — раствор метола + тионин + крахмал

Энергии активации были исследованы в температурном интервале 16 до 45° С.

Как видно, каталитическая активность красителя системы краситель — ахмал не связана с понижением энергии активации.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании экспериментальных данных можно сделать заключение, системы краситель — крахмал и краситель — декстрин представляют бой органические модели дегидраз. Их интересной особенностью является, во-первых, то обстоятельство, что активная группа моделей функционирует совершенно по тому же принципу обратимого окисления-сстановления, что и у настоящих дегидраз.

Носитель и активная группа в структурном отношении резко разграчены и удерживаются друг около друга сравнительно слабыми силами. природе этих сил сейчас трудно сказать что-либо определенное. Следует еть в виду, что циклодекстрин способен образовывать с метиленовой нью соединения типа так называемых «соединений включения», возникновение которых связано с точным геометрическим соответствием поглощающей системы и связываемой молекулы.

Несмотря на слабость сил, действующих при образовании такого соинения, редокс-потенциал красителя заметно изменяется.

Более естественным, однако, кажется предположение о взаимодействии асителя и крахмала за счет отрицательных зарядов коллоидных частиц ахмала и катионов красителя.

Описанная нами модель сходна с биокатализатором еще в том отношении, что носитель активирует только в том случае, когда он находится коллоидном состоянии. Потеря активности при адсорбции на порошке ахмала является, таким образом, аналогом дезактивации фермента при натурации. Несомненно, однако, что такого рода системы имеют значение столько в качестве моделей истинных дегидраз (протеиновых систем), олько как модели механизмов, активирующих окислительно-восстановительные процессы переноса водорода на их промежуточных стадиях и,

в частности, в тех случаях, когда промежуточным веществом являютс
полифенолы и их производные.

Значение энергии активации, полученной нами для катализированно и некатализированной реакции, показывает, что причиной каталитическог действия не является обычное для ферментов снижение энергии активации В этом отношении наша модель, как и модели, представляющие собо комплексные соединения (см. [5, 6]), существенно отличается от биокатали заторов. Ее активность, по-видимому, следует связать в возрастани энтропии активации. Поскольку реакция окисления полифенолов проте кает по радикально-цепному механизму для суждения о роли красител в механизме, приводящем к росту энтропии, пока еще нет достаточны данных.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что метиленовая синь и тионин являются катализатора окисления метола и пирогаллола в узком интервале pH.

2. Установлено, что адсорбция красителей на клейстеризованном крах мале и декстрине значительно повышает оксидазную активность красителя

3. Показано, что каталитическое действие красителей не связано с по нижением энергии активации.

4. Указано на значение активирующего действия полисахаридов в про цессах промежуточного обмена, связанных с переносом водорода.

Институт инженеров
железнодорожного транспорта
им. И. В. Сталина
Москва

Поступила
12. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Сборник «Ферменты», под редакцией А. Н. Баха и В. А. Энгельгардта. Изд-в АН СССР, 1940, стр. 183.
2. A. Ghose, S. Bhattacharya, Sci. a. Culture, 19, 513, 1954. Рефера журн. химия, 13622, 1955.
3. Л. А. Николаев, Журн. физ. химии, 31, 923, 1957.
4. Л. Михаэлис, Окислительно-восстановительные потенциалы, ОНТИ, 193 стр. 148.
5. Л. А. Николаев, см. обзор. Журн. физ. химии, 25, 712, 1951.
6. G. Bredig, F. Gerstner, H. Lang, Bioch. Zs., 282, 88, 1935; G. Schwa F. Rost, Handbuch. der Katalyse, Wien; т. 3, стр. 576, 1941.

THE CATALYTIC PROPERTIES OF ADSORBED DYES

V. V. Yushina *(Moscow)*

Summary

The catalytic activity of methylene blue and thionine in the oxidation of methol an pyrogallol has been investigated. It has been shown that the activity of these dyes ma be increased by adsorbing them on starch and dextrine.

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ НА ПРОМЫШЛЕННОЙ ЧАСТОТЕ БЕЗ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАТИНИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

С. И. Кричмар

Обычно при лабораторных измерениях электропроводности растворов приходится нимать меры к снижению переходного сопротивления, возникающего в приэлектрод- і области. Последнее, как правило, является трудно контролируемым фактором, а этому способно вносить значительные ошибки в результаты измерений. Причинами явления добавочного сопротивления переменному току у поверхности электродов являются емкость двойного электрического слоя и некоторая поляризация электрода, вивалентная параллельно или последовательно включенным емкости и сопротивлению . Для снижения этого переходного сопротивления обычно применяются платиниро- нные электроды с сильно развитой поверхностью, или измерения ведут на довольно льшой частоте (до 10 KHz). Обе меры эффек- вны, но их применение вызывает в отдельных чаях серьезные трудности. Так, применение атиновой черни невозможно, если она оказы- т каталитическое влияние на измеряемый ъект. Кроме того, присутствие каталитических ов может внезапно снизить активную поверх- сть электрода и т. д. Что касается применения пряжения высокой частоты, то это вызывает полнительные конструктивные трудности: изго- ление генератора высокой частоты, меры по ранению случайных сдвигов фаз и утечек в мерительной схеме, тщательная экранировка ельных узлов и т. д. [2].

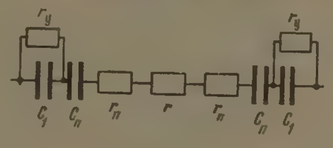


Рис. 1. Электрическая схема измерительной ячейки. C_1—емкость двойного электрического слоя; $r_у$—сопротивление утечки, $C_п$ и $r_п$ соответственно емкость и сопротивление, эквивалентные сопротивлению концентрационной поляризации, r — омическое сопротивление электролита

В большинстве случаев для лабораторных мерений электропроводности вполне достаточна ность 0,05—0,1%. Нами разработана и испы- а для этих целей сравнительно простая схема рименением гладких платиновых электродов неагрессивных средах возможно применение любых других электродов) и с питанием мы током промышленной частоты 50 Hz.

При конструировании ячейки мы исходили из следующих соображений.

Схему ячейки для измерений электропроводности можно себе представить так, это показано на рис. 1. Ясно, что в любом случае для увеличения точности измере- й необходимо, чтобы омическое сопротивление электролита r значительно превосхо- ло по своей величине все остальные элементы цепи. Если задаться допустимой ошиб- й измерения δ, то

$$\frac{2r_э}{r} \leqslant \delta, \tag{1}$$

$r_э$ — переходное сопротивление.

Уменьшения отношения (1) можно достигнуть не только за счет увеличения ча- ты питающего напряжения и сильного развития поверхности электродов, но и не- средственным увеличением омического сопротивления r за счет увеличения посто- ной сосуда l/s, что и осуществлено в нашей ячейке (рис. 2). В предлагаемой конструк- и ячейки в зависимости от электропроводности измеряемых жидкостей s капилляра биралось от $3 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ *см*^{2} при $l \sim 20$—25 *см* и общей поверхности электродов м^2. Расчеты капилляра производились из следующих соображений.

Переходное сопротивление $r_э$ в основном будет определяться емкостью двойного оя и, так как частота невелика, сопротивлением утечки $r_у \cdot Cr_у$ особенно приходится

считаться при измерениях растворов с большой электропроводностью. В этом случ
C_1 имеет порядок 20—40 $\mu F/см^2$ [3]. В общем случае сопротивление утечки рассчита
трудно, так как оно зависит от природы электролита. Однако, учитывая, что часто
приложенного к ячейке напряжения мала, можно положить его равным по поряд
сопротивлению емкости C_1 при 50 Hz. Будем иметь

$$r \approx \frac{1}{2\pi\nu C} \approx \frac{50}{S_э}$$

($S_э$ — поверхность электрода).

Так как $r = (1/\chi) \cdot (l/S_к)$,

$$\delta \frac{2r_э}{r} = 100 \times \frac{1}{\chi l} \frac{S_к}{S_э}.$$

При термостатировании ячейки возможно применение в качестве теплоносит
обычной воды, так как даже в этом случае шунтирующая ячейку емкость равна
скольким сантиметрам, что эквивалентно $R = 10^9 \Omega$ [4].

Измерения проводились по сдвигу фаз. Электрическ
схема установки представлена на рис. 3. На горизонта
ный усилитель катодного осциллографа напряжение, сд
нутое по фазе практически на 90° за счет емкости C и
противления R, подавалось от отдельной обмотки тра
форматора. Так как

$$\varphi = \text{arc tg} \frac{1}{2\nu\pi RC},$$

то практически для достижения сдвига фазы φ значен
близкого к 90°, $RC = 200$ (при $\nu = 50$ Hz). В качес
измерительного моста нами использован мост Уитст

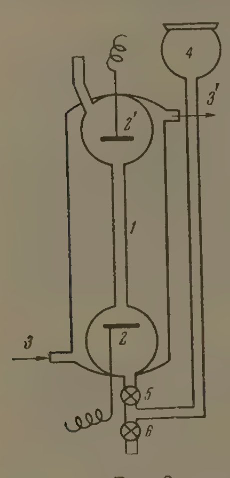


Рис. 2

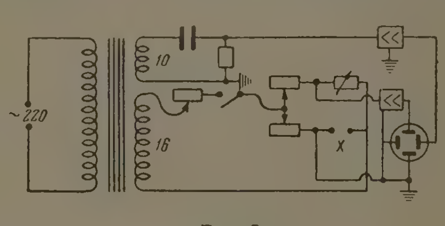


Рис. 3

Рис. 2. Ячейка для измерений электропроводности: 1— капиллярная трубка, 2 и
платиновые электроды, 3 и 3'— соответственно ввод и вывод воды в холодильную
башку, 4 — наполнительная воронка, 5 и 6 — краны

Рис. 3. Принципиальная схема установки (цифрами обозначены напряжения на
мотках трансформатора)

постоянного тока с погрешностью ±0,01%. Как показала проверка с эталонн
безындукционными бифилярно намотанными сопротивлениями, измерения на пере
ном токе промышленной частоты по предлагаемой схеме не приводят к появлени
бавочных погрешностей. В качестве нуль-инструмента нами использован катодный
циллограф ЭО-7 (вертикальное усиление 1800, горизонтальное — 35). Момент бал
моста определялся сведением эллипса в полосу.

В заключение отметим, что предполагаемая конструкция ячейки может быть
годно использована не только в лабораторных схемах, но и в промышленных прибо
Так, в описанном нами ранее приборе для контроля солевых потерь цеха минерал
удобрений [5] применение датчика с узкой межэлектродной трубкой позволил
высить точность его работы за счет снижения влияния на показания солевых отлож
на электродах.

Днепропетровский государственный
университет

Поступила
12. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 12, 683, 1948.
2. Jones, Josephs, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 89, 1940.
3. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа и Б. Н. Кабанов
Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, 1952.
4. Jones, Bollinger, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 411, 1931.
5. С. И. Кричмар, Зав. лабор. 21, 6, 749, 1955.

ARRANGEMENT FOR MEASURING ELECTROCONDUCTIVITIES AT INDUSTRIAL RRENT FREQUENCIES WITHOUT THE USE OF PLATINIZED ELECTRODES

S. I. Krishmar *(Dneprodzerjinsk)*

Summary

An arrangement is proposed for measuring electroconductivities of liquids, operating h alternating current of industrial frequency, without the use of platinized electrodes. special feature of the sensitive element (cell) is the use of a very narrow tube through ch liquid contact is made between the electrodes. The special feature of the measuring eme is phase determination of the bridge balance with the aid of a cathodic oscillograph. method has a precision not less than 0.1—0.05%.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ГРАФИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КАТОДНОЙ ЗАЩИТЫ ПРИ ПОМОЩИ ВНЕШНЕГО ИСТОЧНИКА ПОСТОЯННОГО ТОКА

Н. П. Жук

Приводимая в литературе ([1], стр. 142) графическая интерпретация защитного эффекта является, по существу, графическим расчетом протекторной защиты.

Графический расчет катодной защиты при помощи внешнего источника постоянного тока, т. е. определение параметров $I_{ит}$ и $E_{ит}$ источника постоянного тока (рис. 1) может быть сделан на основании современной теории электрохимической коррозии с использованием метода поляризационных коррозионных диаграмм [1—3] и учетом некоторых специфических особенностей этого вида катодной защиты [4], в частности наличия довольно значительных омических сопротивлений.

Рассмотрим графический расчет полной катодной защиты металлической конструкции без защитного изолирующего покрытия. Подлежащая защите корродирующая в

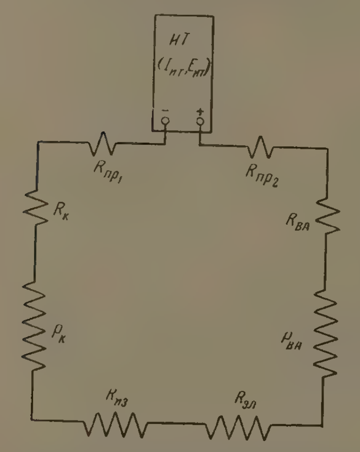


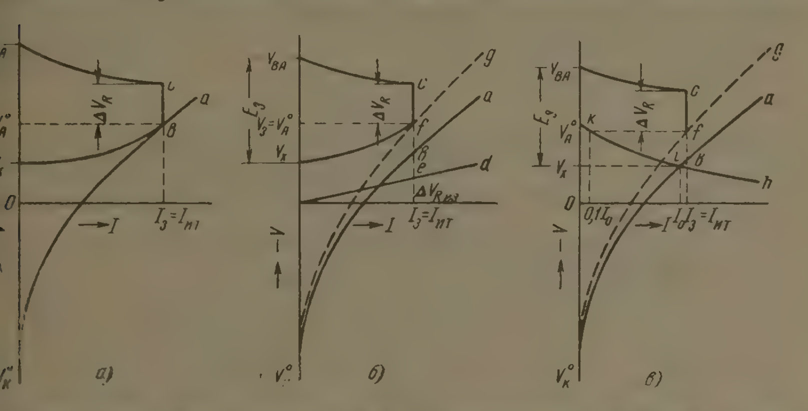
Рис. 1. Электрическая схема катодной защиты. ИТ — источник постоянного тока; $P_к$ — катодная поляризуемость защищаемой конструкции; $P_{ва}$ — анодная поляризуемость вспомогательного анода; сопротивления: $R_{пр_1}$ и $R_{пр_2}$ — соединительных проводов, $R_к$ — защищаемой конструкции, $R_{из}$ — защитного изолирующего покрытия, $R_{эл}$ — электролита между защищаемой конструкцией и вспомогательным анодом, $R_{ва}$ — вспомогательного анода

электролите металлическая конструкция рассматривается при этом как бинарный (двухэлектродный) гальванический элемент. Согласно теории многоэлектродных систем [1] для полного прекращения коррозии нужно заполяризовать защищаемую металлическую конструкцию так, чтобы общий потенциал системы сместился в отрицательную сторону до значения начального потенциала анодных участков $V^0_а$, т. е. до обратимого потенциала металла в данном электролите, который является, таким образом, защитным потенциалом [5]. Сила тока $I_з$ (рис. 2*а*), необходимая для полной защиты двухэлектродной системы, может быть поэтому найдена графически на основании идеальной $V^0_к a$ (кривая катодной поляризации катодных участков) или реальной $V_х a$ (кривая катодной поляризации данной системы) кривой катодной поляризации и известного значения защитного потенциала ($V_з = V^0_а$) как абсцисса точки пересечения любой из этих двух кривых с горизонталью, проведенной через ординату $V = V_з = V^0_а$ (рис. 2*а*, точка *b*). Как известно [3], начиная с этой точки, идеальная и реальная кривые катодной поляризации совпадают (отрезок *ba*). Для неизопотенциальных металлических конструкций (например, трубопровода) графический расчет должен производиться по кривым катодной поляризации для участков, наиболее удаленных от точки подвода защитного тока. Найденное из графика значение силы защитного тока $I_з$ является первым параметром источника постоянного тока, т. е. $I_з = I_{ит}$.

Для расчета второго параметра источника постоянного тока — напряжения $E_{ит}$ но знать все (за исключением $R_{из}$, которое по условию отсутствует) омические отивления в цепи катодной защиты ($R_к$, $R_{эл}$, $R_{ва}$, $R_{пр}$) и кривую анодной ризации проектируемого вспомогательного анода. К отрезку $I_з b$ графически, блюдением масштаба, прибавляется отрезок bc, равный произведению защитного на сумму первых трех из перечисленных выше сопротивлений, т. е.

$$\Delta V_K = I_з (R_к + R_{эл} + R_{ва}), \tag{1}$$

точки c вычерчивается влево кривая анодной поляризации вспомогательного а вплоть до оси ординат, что дает потенциал $V_{ва}$, который необходимо сообщить могательному аноду (рис. 2, *а*). Отрезок $V_x V_{ва}$ дает значение напряжения $E_з$, рое должно быть создано между вспомогательным анодом и защищаемой конструк-, если вспомогательный анод сделан из того же металла или сплава, что и щаемая конструкция. Если вспомогательный анод сделан из другого металла, определения соответствующего напряжения защиты $E_з'$ нужно к найденному гра-ски значению $E_з$ прибавить разность начальных потенциалов вспомогательного



2. Графический расчет катодной защиты металлической конструкции: *а* — без тного изолирующего покрытия; *б* — с изолирующим защитным покрытием, *в* — то же при 90% защите

и защищаемой конструкции, т. е.

$$E_з' = E_з + (V_{ва}^0 - V_x). \tag{2}$$

ля определения напряжения источника постоянного тока $E_{ит}$ нужно к получен-значению $E_з'$ прибавить произведение защитного тока на омическое сопротивле-оединительных проводов, т. е.

$$E_{ит} = E_з' + I_з (R_{пр_1} + R_{пр_2}). \tag{3}$$

сли подлежащая катодной защите металлическая конструкция имеет защитное рующее покрытие с сопротивлением $R_{из}$, следует найти падение потенциала, еляемое этим омическим сопротивлением:

$$\Delta V_{R_{из}} = I R_{из}. \tag{4}$$

рафически эта зависимость изображается прямой od (рис. 2, *б*). Затем следует чески сложить омическое падение потенциала $\Delta V_{R_{из}}$ с идеальной кривой катод-оляризации $V_к^0 a$ для участков, наиболее удаленных от точки подвода защитного В результате получаем кривую $V_к^0 g$ суммарного изменения потенциала, опреде-го катодной поляризуемостью защищаемой конструкции и омическим сопро-нием ее защитного изолирующего покрытия. Абсцисса точки пересечения этой оной кривой (или реальной кривой катодной поляризации $V_x g$ для участков, нее удаленных от точки подвода защитного тока, измеренной при наличии ивления $R_{из}$) с горизонталью, проведенной через ординату $V = V_з = V_а^0$ дает

силу тока $I_з = I_{ит}$, необходимую для полной защиты конструкции (рис. 2, *б* точка
Последующий расчет необходимого напряжения источника постоянного тока
производится так же, как и в предыдущем случае.

Для расчета не полной, но другой, вполне определенной степени защиты, необх
димо располагать идеальной кривой анодной поляризации $V_а^0 h$ (кривой анодной по
ризации анодных участков). Ордината точки пересечения *i* идеальных крив
поляризации $V_к^0 a$ и $V_а^0 h$ дает потенциал корродирующей конструкции $V_х$, а абсцисса
коррозионный ток пары I_0 до ее катодной защиты (рис. 2, *в*). Из точки на
абсцисс, соответствующей допускаемому при защите коррозионному току (нап
мер, 0,1 I_0), восстанавливается перпендикуляр до пересечения с идеальной кри
анодной поляризации $V_а^0 h$ (рис. 2, *в*, точка *k*). Через точку пересечения *k* проводи
горизонталь. Абсцисса точки пересечения этой горизонтали *kf* с суммарной кри
изменения потенциала, обусловленного катодной поляризуемостью защищаем
конструкции и омическим сопротивлением ее защитного изолирующего покрыт
$V_к^0 g$ (рис. 2, *в*, точка *f*) дает силу тока $I_з = I_{ит}$, обеспечивающую 90% степень защи
конструкции (ток микропар составляет 10% от коррозионного тока конструкции
ее катодной защиты). Дальнейший расчет напряжения источника постоянного тока
производится так же, как и в предыдущих случаях.

Московский институт стали
им. И. В. Сталина

Поступила
26. VII. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Томашов, Теория коррозии металлов, Металлургиздат, 1952.
2. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, Изд-во
СССР, 1945.
3. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд
АН СССР, 1947.
4. В. А. Притула, Катодная защита трубопроводов от почвенной корроз
Гостоптехиздат, 1945.
5. Н. П. Жук, Журн. физ. химии, 28, 1869, 1954.

К ОПРЕДЕЛЕНИЮ УПРУГОСТИ ПАРОВ ПО СКОРОСТИ ИСПАРЕНИЯ В ВЫСОКОМ ВАКУУМЕ

С. П. Детков

Из многочисленных методов определения давления насыщенных паров наиболее о применяется метод эффузии через малое отверстие [1]. Для металлов и сплавов и способом получено более половины всех сведений по упругости пара. В последние и популярность метода возросла в связи с применением радиоактивных изотопов. ьма часто применяется и метод испарения с открытой поверхности [2].

Давление паров в случае эффузии (молекулярном потоке) через отверстие с бесконо тонкими стенками из насыщенного пространства определяется формулой:

$$P = \frac{G}{S}\sqrt{\frac{2\pi RT}{\mu}}, \qquad (1)$$

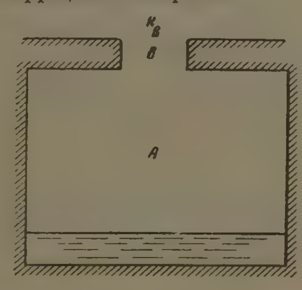
G г/сек — скорость испарения; S — площадь отверстия; R — газовая постоянная; · абсолютная температура; μ — молекулярный вес.

В случае испарения с открытой поверхности

$$P = \frac{G}{\alpha S}\sqrt{\frac{2\pi RT}{\mu}}, \qquad (2)$$

S — эффективная поверхность образца; α — коэффициент испарения*.

Указанные два метода определения упруги паров аналогичны. Метод эффузии переходит тод испарения с открытой поверхности, если ичивать отверстие и уменьшать высоту стесосуда. И в том, и в другом методе скорость рения снижают стенки сосуда и коэффит испарения, если он меньше единицы. В и с этим в формулы (1) и (2) следует вносить ветствующие поправки в виде коэффициентов. ако возможно вывести из теоретических сообений общую формулу, в которой будет поока, учитывающая влияние стенок сосуда и фициента испарения. Тогда формулы (1) и будут частными случаями общего выражения. ая формула была выведена Уитманом [4].



Рассмотрим молекулярный поток с поверхности вещества, расположенного слоем не трубы A в резервуар R_B через трубы A и B, указанные на рисунке.

Обозначим через a — сечение трубы B; A — сечение трубы A; W_A — вероятность доления молекулами трубы A; W_B — то же для трубы B.

Упругость насыщенных паров по Уитману определяется по формуле

$$P = \frac{G}{A\alpha K}\sqrt{\frac{2\pi RT}{\mu}}(1 - b), \qquad (3)$$

$$K = \frac{W_A W_B}{1-(1-fW_B)(1-W_A)}; \qquad f = \frac{a}{A};$$

$$b = (1-\alpha)\left[1 - W_A + \frac{KW_A(1-fW_B)}{W_B}\right],$$

* Термин «коэффициент испарения» впервые ввел Стефан [3]. После Кнудсена его стали чаще называть коэффициентом аккомодации, хотя последний термин е уместно применять в вопросах теплообмена между газовой и конденсированной ми.

или

$$P = \frac{G}{a\alpha K}\sqrt{\frac{2\pi RT}{\mu}}(1-b)f. \quad (4$$

Сравнивая формулы (3) и (4) с выражениями (1) и (2), можно определит поправки. Обозначим общую поправку $W_{\text{общ}}$; она означает вероятность того, что испаряющаяся молекула оторвется от поверхности и выйдет из сосуда.

Тогда получим общую формулу

$$P = \frac{G}{aW_{\text{общ}}}\sqrt{\frac{2\pi RT}{\mu}}. \quad (5$$

Величина W_A (или W_B) вычислена Клаузингом с большой точностью для тру различных размеров и форм сечений [5]. Кеннард [6] показал, что ее значени хорошо согласуется с эмпирическими соотношениями для круглых труб:

$$W_A(W_B) = \frac{1}{1+0{,}5\frac{l}{r}} \quad \text{при } 0 < l/r \leqslant 1{,}50;$$

$$W_A(W_B) = \frac{1+0{,}4\,(l/r)}{1+0{,}95\,(l/r)+0{,}15\,(l/r)^2} \quad \text{при } l/r > 1{,}50,$$

где r — радиус трубы; l — длина трубы.

Поправка $W_{\text{общ}}$ по Уитману выражена весьма сложно для практического исполь зования. Между тем ее можно вывести более просто и обычным путем для любог числа труб и диафрагм, пользуясь широко распространенной в вакуумной техник электрической аналогией. При этом следует считать поверхность испарения, трубы A и B, диафрагму (вход из A в B) последовательно соединенными сопротивлениям молекулярному потоку. Пропускную способность трубы удобно выразить через ве роятность Клаузинга.

Возьмем круглую трубу длиной l и радиусом r. Вероятность того, что молекул пройдет расстояние $l = 0$, равно единице. Обозначим вероятность для $l > 0$ через

$$W = \frac{1}{1+f(l/r)}, \quad (6$$

где $f(l/r)$ — некоторая функция, определяемая размерами трубы.

По Кнудсену $f(l/r) = {}^3/_4\,(l/r)$, по Клаузингу для коротких труб $f(l/r) = 0{,}5l/$ для длинных ${}^3/_4\,(l/r)$.

Пропускную способность трубы можно записать в виде:

$$V = S\sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}}\,\frac{1}{f(l/r)}, \quad (7$$

где S — сечение трубы.

Из выражения (6) следует, что

$$f(l/r) = \frac{1-W}{W}.$$

Откуда пропускная способность труб A и B:

$$V_A = A\sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}}\,\frac{W_A}{1-W_A}, \quad ($$

$$V_B = a\sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}}\cdot\frac{W_B}{1-W_B}. \quad ($$

Пропускная способность диафрагмы (вход в трубу B) [7]:

$$V_{\text{д}} = a\sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}}\,\frac{1}{1-f}. \quad (1$$

Пропускная способность поверхности испарения

$$V_{\text{п}} = \alpha A \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}} = \frac{\alpha}{f} a \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}}. \qquad (11)$$

В данном случае влияние величины α равносильно соответствующему уменьшению поверхности испарения.

Полная пропускная способность системы находится из уравнения

$$\frac{1}{V_{\text{пол}}} = \frac{1}{V_A} + \frac{1}{V_B} + \frac{1}{V_{\text{д}}} + \frac{1}{V_{\text{п}}},$$

$$V_{\text{пол}} = a \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}} \left(\frac{f}{W_A} + \frac{1}{W_B} + \frac{f}{\alpha} - 2f\right)^{-1}. \qquad (12)$$

По уравнению Менделеева — Клапейрона

$$V = \frac{G}{P} \frac{RT}{\mu}.$$

Давление насыщенных паров тогда выразится уравнением (5), в котором нужно использовать значение

$$W_{\text{общ}} = \left(\frac{f}{W_A} + \frac{1}{W_B} + \frac{f}{\alpha} - 2f\right)^{-1}. \qquad (13)$$

Если вместо поверхности испарения сделать вход в трубу A из расположенного ниже резервуара R_A, то результирующий поток будет равен

$$Q = PV = Af \cdot W_{\text{общ}} \sqrt{\frac{RT}{2\pi\mu}} (P_A - P_B), \qquad (14)$$

где $W_{\text{общ}} = \left(\frac{f}{W_A} + \frac{1}{W_B} - f\right)^{-1}$, P_A и P_B — давления в резервуарах A и B.

Выражение (14) непосредственно вытекает из (13) при $\alpha = 1$. Оно совпадает с таким же выражением, данным Уитманом. При большинстве других крайних значений W_A, W_B α и f формулы (3) и (13) дают один и тот же результат. При некоторых крайних значениях, например, при $W_B = 1$, или $f = 1$, формулы различны.

Формула (13) независимым путем была выведена Мотцфельдт [8]. Однако предложенный здесь наиболее общий вывод исходит из обычных приемов расчета высоковакуумных систем.

Россман и Ярвуд [9] вывели частную формулу для испарения жидкости из круглого тигля.

В результате весьма сложных вычислений они получили

$$W_{\text{общ}} = \frac{\alpha}{1 + 0{,}5\alpha\,(l/r)}. \qquad (15)$$

Выражая $f(l/r)$ [здесь $0{,}5\,(l/r)$] через вероятность Клаузинга, что более точно в общем случае, получим

$$W_{\text{общ}} = \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{W_A} - 1\right)^{-1}. \qquad (16)$$

Это соотношение непосредственно вытекает из (13), как частный случай при $W_B = 1$ и $f = 1$.

Наконец, Россман и Ярвуд [10] вывели формулу поправки с учетом только коэффициента α, причем повторили вывод Шпайзера и Джонстона [11].

Вывод построен на предположении, что давление паров на бесконечно малую площадку, параллельную поверхности вещества и плоскости отверстия, одинаково сверху и снизу. Это соблюдается при $f \approx 0$, но неправильно при больших отверстиях в камере.

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
15. X. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Knudsen, Ann. d. Phys., 28, 75, 179, 999, 1909.
2. I. Langmuir, Phys. Rev., 2, 329, 1913.
3. Б. Срезневский, ЖРФ-ХО, 14, 437, 1882.
4. C. J. Witmann, Journ. Chem. Phys., 20, 161, 1952.
5. P. Clausing, Ann. d. Phys., 12, 961, 1932.
6. С. Дэшман, Научные основы вакуумной техники, 1949.
7. А. Гутри и Р. Уокерлинг, Вакуумное оборудование и вакуумная тех- ника, ИИЛ, Москва, 1951.
8. K. Motzfeldt, Journ. Phys. Chem., 59, 139, 1955.
9. M. G. Rossmann a. J. Yarwood, Brit. Journ. Appl. Phys., 5, 7, 1954.
10. M. G. Rossman a. J. Yarwood, Journ. Chem. Phys., 21, 1406, 1953.
11. R. Speiser a. H. L. Johnston, T. A. S. M., 42, 289, 1950.

О ПРОТИВОРЕЧИЯХ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВТОРОГО РОДА

М. П. Мохнаткин

В термодинамической теории Л. Д. Ландау [1, 2], как известно, различные фазо-е переходы объясняются различным характером изменения «симметрии тела». Это ъяснение играет роль физической теории и является дополнением к теории Эренфеста фазовых переходах второго рода. Рассмотрим условия фазовых переходов второго да по Эренфесту:

$$\Delta\varphi = 0, \quad \Delta\varphi_T = 0\,(\Delta S = 0); \qquad \Delta\varphi_p = 0\,(\Delta v = 0) \qquad \Delta u = 0; \tag{1}$$

Д. Ландау вводит в рассмотрение новый термодинамический параметр η, характери-ющий «симметрию тела»: для «симметричной фазы» $\eta=0$, для «несимметричной фазы» $\lessgtr 0$.

Если переход от одной симметрии тела к другой происходит «непрерывным обра-м» (η «обращается в нуль непрерывным образом, без скачка»), то по Л. Д. Ландау мы еем фазовый переход второго рода. При этом постулируется возможность разложе-ия в ряд термодинамического потенциала φ «несимметричной фазы» по степеням η окрестности точки (T_0, P_0; $\eta = 0$) фазового перехода:

$$\varphi(T, P, \eta) = \varphi_0 + \alpha\eta + A\eta^2 + B\eta^3 + C\eta^4 + \cdots \tag{2}$$

Допустим по Л. Д. Ландау [1, 2], что $\alpha \equiv 0$, $B \equiv 0$ и в точке перехода $A_0 = 0$, к что разложение термодинамического потенциала имеет вид:

$$\varphi(T, P, \eta) = \varphi_0 + A\eta^2 + C\eta^4 + \cdots \tag{3}$$

Пренебрегая высшими степенями η, Л. Д. Ландау получает формулу для энтропии ла вблизи точки перехода:

$$S = -\frac{\partial\varphi}{\partial T} \tag{4}$$

ии

$$S = S_0 - \frac{\partial A}{\partial T}\eta^2 \tag{5}$$

точке перехода $\eta = 0$, поэтому $S = S_0$).

Отсюда Л. Д. Ландау выводит формулу для теплоемкости «несимметричной фазы» точке перехода, предполагая, что производная $\partial S / \partial T$ в этой точке существует:

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \tag{6}$$

ги

$$C_p = C_{p0} + \frac{a^2 T_0}{2C_0}, \tag{7}$$

де

$$a = \frac{A}{T - T_0} = -\frac{2C_0\eta^2}{(T - T_0)}; \quad C_0 = C(T_0) > 0.$$

Чтобы получить желаемый скачок теплоемкости при фазовом переходе, І. Д. Ландау подбирает соответствующие выражения для энтропии и теплоемкости симметричной фазы» в точке перехода. «Для симметричной же фазы,— пишет І. Ландау [2] —, $S = S_0$ и потому (?) $C_p = C_{p_0}$».

«Таким образом,— заключает автор,— мы приходим к выводу, что в точке фазового ерехода второго рода теплоемкость испытывает скачок ($C_p > C_{p0}$)».

Читатель не может согласиться с такими выводами Л. Д. Ландау по следующим причинам. Известно, что «если конечная производная существует в некотором промежутке, то она представляет собою функцию, которая не может иметь обыкновенных разрывов или скачков: в каждой точке она либо непрерывна, либо имеет разрыв второго рода» [3]. Теплоемкость, как производная, в точке перехода либо непрерывная либо имеет разрыв второго рода (рис. 1). Отсюда следует, что в точке фазового перехода при условии существования производной скачок теплоемкости вообще невозможен.

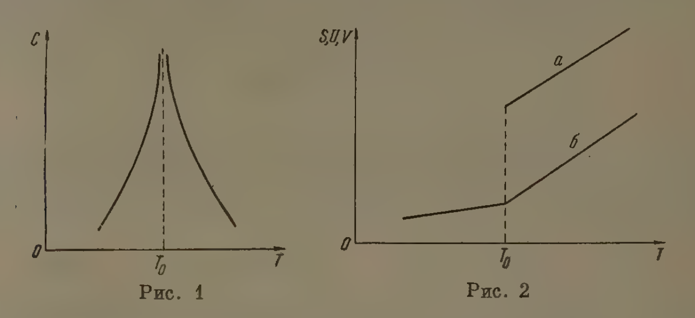


Рис. 1 Рис. 2

Допустим, что производная $\partial S/\partial T$ в точке фазового перехода несуществует, а имеются только производные (конечные) справа и слева (существуют теплоемкости отдельных фаз) (рис. 2). Если составить разность этих производных, то можно убедиться что эта разность не зависит от теории фазовых переходов: «скачки» одинаковы для разрывных (рис. 2, *а*) и для «непрерывных» (рис. 2, *б*) переходов (для фазовых переходов первого и второго рода). В таком случае необходимость в гипотезе фазовых переходов второго рода отпадает*.

Саратовский педагогический институт

Поступила 23. X. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Д. Ландау, ЖЭТФ, 7, 19, 627, 1937.
2. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, ГТТИ, 1951.
3. Г. М. Фихтенгольц, Основы математического анализа, т. I, ГТТИ, 1956

* Следует напомнить, что эта гипотеза не имеет количественного сравнения с опытом.

О λ-ПЕРЕХОДАХ И УРАВНЕНИИ ЭРЕНФЕСТА

В. Ю. Урбах

Как известно, уравнение Эренфеста является модификацией уравнения Клапейро- — Клаузиуса для случая, когда разности энтальпий и объемов соседних фаз вны нулю; тогда эти разности заменяются разностями теплоемкостей и коэффициен-в расширения.

Считается очевидным, что λ-переходы должны описываться этим уравнением. Од-ако на практике это приводит к ряду противоречий. Прежде всего, известно, что во ногих случаях (в том числе для параферромагнитных переходов, сегнетоэлектриче-ого превращения титаната бария и др.) кривая теплоемкости непрерывна, так что икакой разности теплоемкостей вообще нет; в таких случаях за «скачок» теплоемкости ринимается разность между максимальным значением теплоемкости и экстраполиро-нным со стороны высокотемпературной фазы значением. Однако, во-первых, это ротиворечит смыслу уравнения Эренфеста, где δC_p должно быть именно величиной зрыва; во-вторых, без всяких оснований игнорируется аномальный ход теплоемкости изкотемпературной фазы. В тех случаях, когда разрыв кривой теплоемкости имеется, я высокотемпературной фазы опять-таки берется не истинное, а экстраполированное ачение, что также ничем не обосновано. На некоторые другие противоречия в теории зовых переходов второго рода указал также М. П. Мохнаткин [1].

Вследствие этих и других неувязок теории представления Эренфеста уже давно двергаются сомнению [2—4]. В частности, неоднократно высказывалось мнение [2, 5, 6], что все λ-переходы (а если учесть результаты В. К. Семенченко [7], то и кри-ческие переходы) являются размазанными в той или иной степени фазовыми перехо-ми первого рода, для которых можно ввести понятие теплоты перехода $\int C_p dT$ (ин-грирование по области аномалии); самим аномалиям при этом обычно приписывается уктуационное происхождение.

В пользу такого взгляда можно привести добавочные аргументы. Если принять едставление о флуктуационном характере аномалий, то для их описания можно ис-льзовать, например, аппарат теории гетерофазных флуктуаций Я. И. Френкеля , 8]. Эта теория дает для аномалии энтальпии выражение

$$\Delta H = (H_B - H_A)_{T_0} \int_{g_0}^{\infty} g e^{-\beta g - \mu g^{2/3}} dg, \tag{1}$$

е

$$\beta = \frac{(H_B - H_A)_{T_0}}{RT^2} (T_0 - T),$$

T_0 — температура перехода, A — стабильная, B — метастабильная при данной мпературе фаза, μ характеризует поверхностное натяжение между фазами. От-да для аномалии теплоемкости получается

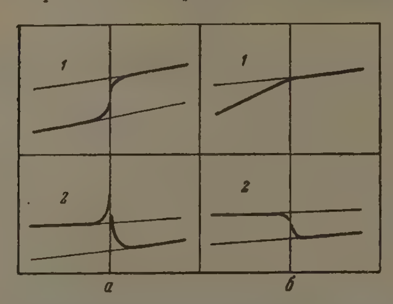
$$\Delta C = \frac{(H_B - H_A)^2_{T_0}}{RT_0^2} \int_{g_0}^{\infty} g^2 e^{-\beta g - \mu g^{2/3}} dg + (C_B - C_A)_{T_0} \int_{g_0}^{\infty} g e^{-\beta g - \mu g^{2/3}} dg. \tag{2}$$

я фазовых переходов первого рода ΔH по обе стороны от T_0 имеет разные знаки о при $T < T_0$ имеем $H_B > H_A$, а при $T > T_0$ будет $H_B < H_A$), а ΔC по обе сто-ны от T_0 положительно [если пренебречь вторым членом в (2)]. Это приводит к тому, о получается типичная λ-кривая [2, 6, 8]. В случае же переходов второго рода (когда $= H_A$) значения ΔC определяются только вторым членом в (2), и легко видеть, что имеет по обе стороны от T_0 разные знаки, так что кривая C (T) имеет в общем кой вид, как кривая $H(T)$ для фазовых переходов первого рода [см. рисунок; омалии в ходе $H(T)$ при переходах второго рода получаются за счет неучтенного в (1) рого члена, пропорционального $C_B - C_A$]. Это означает, что при фазовых переходах орого рода в смысле Эренфеста не может быть никаких выбросов теплоемкости, т. е. ереходы не могут являться фазовыми переходами второго рода.

В то же время известно, что некоторые авторы, применяя уравнение Эренфеста, лучили правильные результаты для типичных λ-переходов: В. Л. Гинзбург [9]

и Мерц [10] для сегнетоэлектриков, А. Е. Шейндлин [11] для закритических переходо жидкость — пар.

На первый взгляд, это опровергает представление, что λ-переходы не являютс фазовыми переходами второго рода. Но можно показать, что это не так. Прежде всег следует отметить, что упомянутым авторам приходится специально оговаривать, ч имеются в виду не скачки в строгом смысле слова, а разности между максимальным нормальным значениями (т. е. аномальные выбросы) теплоемкости и других параметро Но если принять (что вполне естественно), что аномалии в калориметрических и объе ных свойствах имеют общее (например, флуктуационное) происхождение, то следу полагать, что ширина области аномалии в обоих случаях одинакова, и что вообще кр вые C_p и $\alpha=(\partial V/\partial T)_p$ имеют одинаковую форму в том смысле, что при соответствующе выборе масштаба они могут быть совм щены (для NH_4Cl это было недавно пок зано непосредственно [12]). Тогда площад ограничиваемые этими кривыми, мож считать пропорциональными величинам выбросов ΔC_p и $\Delta\alpha$, так что наличие пр вильного соотношения между величинам этих выбросов свидетельствует лишь о н личии правильного соотношения между с ответствующими площадями, т. е. межд величинами теплового и объемного эффе тов перехода, что и требуется уравнение Клапейрона — Клаузиуса.



$а$ — фазовый переход первого рода,
$б$ — фазовый переход второго рода.
$1 — H$; $2 — C_p$

Именно в этом, по нашему мнению, з ключается смысл работ В. А. Соколова [1 14]. Для низкотемпературных переход в галогенидах аммония это было показа нами [15] непосредственным расчетом.

Может показаться, что применени уравнения Эренфеста и вообще теория фаз переходов второго рода к λ-переходам, хотя и в иной трактовке (т. е. если вкладыва другой смысл в ΔC_p и $\Delta\alpha$) все же целесообразно. Нам, кажется, что это не так. Известн что во многих случаях «практически невозможно приписать определенное значен скачку удельной теплоемкости при пересечении λ-кривой, так как величина этого скач зависит от того, насколько близко удается подойти к λ-точке в калориметрическо опыте» ([16], см. также [11, 14]). Поскольку при приближении к точке перехода тепл емкость во многих случаях очень резко растет [17, 18], то ясно, что в зависимос от степени приближения к точке перехода можно получить для ΔC_p значения, разл чающиеся в десятки раз, так что применение уравнения Эренфеста теряет всякий сы (не говоря уже о том, что опытные определения ΔC_p и $\Delta\alpha$ обычно никак не коррел рованы). В то же время асимптотический рост C_p или α почти не сказывается на вел чине, ограничиваемой соответствующей кривой площади, так что уравнение Клапе рона — Клаузиуса будет и этих случаях давать правильный результат.

Московский институт тонкой
химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила
30. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. М. П. М о х н а т к и н, Журн. физ химии, 28, 561, 1954; 30, 1413, 1956.
2. Г. М. Б а р т е н е в, Диссертация, МХТИ им. Менделеева, 1946, стр. 143, 1
3. Я. И. Ф р е н к е л ь, Статистическая физика, 1948.
4. L. T i s z a, Journ. Phys. Coll. Chem., 54, 1317, 1950.
5. A. E u k e n, Phys. Zs., 35, 954, 1934.
6. J. E. M a y e r, S. F. S t r e e t e r, Journ. Chem. Phys., 7, 1019, 1939.
7. В. К. С е м е н ч е н к о, Журн. физ. химии, 21, 1461, 1947; ДАН, 87, 441, 19 Журн. физ. химии, 26, 1337, 1952.
8. Я. И. Ф р е н к е л ь, ЖЭТФ, 9, 952, 1939. Кинетическая теория жидкостей, 19 гл. VII, § 2, 3.
9. В. Л. Г и н з б у р г, ЖЭТФ, 15, 739, 1945; Усп. физ. наук, 38, 490, 1949.
10. W. J. M e r z, Phys. Rev., 78, 52, 1950.
11. А. Е. Ш е й н д л и н, Теплоэнергетика, № 3, 26, 1954.
12. A. B. P i p p a r d, Phil. Mag., 1, 473, 1956.
13. В. А. С о к о л о в, ДАН, 65, 883, 1949.
14. В. А. С о к о л о в и Н. Е. Ш м и д т, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОН 19, 281, 1949.
15. В. Ю. У р б а х, Журн. физ. химии, 30, 217, 1956.
16. В. К е е з о м, Гелий, М., 1949, стр. 298.
17. K. C l u s i u s, P e r l i c k, Zs. phys. Chem., 24, 313, 1934.
18. С. А. З л у н и ц ы н, ЖЭТФ, 8, 724, 1938.

ВОПРОСУ О КРИСТАЛЛИЗАЦИИ УЛЬТРАЧИСТЫХ ВЕЩЕСТВ

П. С. Вадило

Д. А. Петров и Б. А. Колачев [1], отмечая современные методы очистки веществ примесей, указывают, что взаимодействие между жидкой и кристаллической фаи ограничивается только поверхностью раздела фаз, фронтом кристаллизации. ремя, в течение которого осуществляется процесс кристаллизации, диффузионные цессы могут распространяться только в пределах близлежащих тонких слоев. кольку в процессе кристаллизации состав жидкой и твердой фаз непрерывно меютcя, кристалл получается переменного состава.

В настоящее время общепризнано, что наиболее целесообразно использовать для учения чистых веществ метод вытягивания слитка из расплава по Чохральскому, кже метод так называемой зонной плавки или зонной перекристаллизации.

Авторы [1] указывают, что если процесс вытягивания слитка производится нетаточно медленно, растущий кристалл захватывает избыточную примесь, которая пределяется в нем периодическими слоями. При этом в кристалле обнаруживается структура, представляющая клеточное строение кристалла. Примесей больше по нице субзерен, меньше в глубине последних. Избыточная примесь иногда не входит ешетку кристалла и образует «микрообъемы с кристаллической решеткой, свойстной примеси». Перемешивание расплава является необходимой операцией при очие вещества, так как существенно ускоряет распределение в нем примесей, накаплищихся на фронте кристаллизации.

Авторы рассматриваемой работы приводят интересный и практически важный матеп по методике очистки металлов путем кристаллизации и перекристаллизации. Но работы не ясно, имели ли авторы дело с поликристальным слитком или с монокриллом.

Нами выращивались монокристаллы хлористого калия по методу Киропулеса. выращенных монокристаллов достигал 1 *кг*. Выращивание производилось из расва химически чистого хлористого калия, в котором при помощи крахмала и пеиси водорода нельзя было обнаружить йод. Однако в полученном монокристалле ду сросшимися субиндивидами кристалла при помощи указанных реактивов обнаживалось присутствие йода. Его здесь было больше, чем в исходном расплаве. Йод одился только между сросшимися субиндивидами, называемыми некоторыми автои ветвями дендрита и соответствующими, по-видимому, «субструктуре» авторов рассматриваемой статьи.

Прежде чем рассматривать вопрос об очистке кристаллического вещества от прией методом перекристаллизации, необходимо рассмотреть вопрос о том, какие быт примеси и как вести перекристаллизацию в зависимости от характера этих имесей.

Следует различать примеси трех основных видов: изоморфных веществ, эпитакных веществ и пр.

От примесей изоморфных веществ, к которым можно присоединить и вещества, азующие твердый раствор в кристалле основного (рассматриваемого) вещества, стка методом перекристаллизации чрезвычайно затруднена или даже невозможна. огда она может быть осуществлена при росте кристалла из очень слабо переохлажного расплава или из очень слабо пересыщенного раствора, так как для кристаллиии изоморфных веществ обычно требуется несколько большее (по сравнению с осным веществом) пересыщение раствора или переохлаждение расплава.

К эпитаксичным следует отнести такие вещества, кристаллы которых имеют сходо некоторых своих плоских сеток и находящихся в узлах этих сеток элементарных тиц. Благодаря такому сходству кристалл данного вещества может расти некоторыми ими гранями в переохлажденном расплаве или пересыщенном растворе вещества эпитаксичного. Так кристалл слюды по плоскости скола может расти в пересыщен растворе йодистого калия, поскольку слюда и йодистый калий являются эпитакными веществами. Примером эпитаксичных веществ являются лед и йодистое серо, кальцит и селитра, α-железо и цементит и т. д. Кристаллизация примеси эпитакного вещества на одной из граней кристалла рассматриваемого вещества может проодить лишь при сильном пересыщении расплава или раствора в отношении примеси таксичного вещества. В силу последнего обстоятельства кристаллизация примеси таксичного вещества на кристалле рассматриваемого вещества происходит лишь отдельных (активных) участках некоторых граней кристалла последнего вещества.

При одновременной кристаллизации кристалла рассматриваемого вещества и эпита сичной примеси образуется эвтектическая структура. Эпитаксичными веществами я ляются все те вещества, которые при совместной кристаллизации в определенном отн шении образуют эвтектическую структуру. При наличии примесей эпитаксичных в ществ в надлежащей концентрации (при которой образуется эвтектика) скорость в нимания слитка из расплава не имеет значения. При любой скорости в кристалле буд примесь в таком же количестве, как и в исходном расплаве.

Примеси, не являющиеся изоморфными или эпитаксичными, не попадают в раст щий кристалл, если его поверхность не шероховатая. В этих условиях растущий кр сталл отталкивает от себя такие примеси. Если же поверхность растущего кристалл имеет возвышения и углубления (субиндивиды, ветви дендрита), то при срастании ве вей дендрита или субиндивидов между собой между ними захватываются любые пр меси, имеющиеся в исходном расплаве или растворе. Чем больше субиндивидов и ветвей денрита, тем больше захватывается примесей. При малой скорости роста кр сталла выделяемая им теплота кристаллизации рассеивается в окружающей среде, ко центрационные потоки не образуются и поверхность растущего кристалла остает гладкой. При быстром росте кристалла теплота кристаллизации не успевает расс яться. Образуются концентрационные токи. Одни участки растущего кристалла сопр касаются с более переохлажденным расплавом (пересыщенным раствором), чем др гие. Участки кристалла, соприкасающиеся с более пересыщенным раствором раст быстрее и превращаются в субиндивиды или ветви дендрита. При срастании между с бой верхних участков субиндивидов или ветвей дендрита, между ними остаются приме в растворе или в расплаве и тех веществ, которые не являются изоморфными или эп таксичными. Изоморфные и эпитаксичные примеси, задержавшиеся между субиндив дами или ветвями дендрита, к концу кристаллизации основного вещества раство сами кристаллизуются.

Таким образом при образовании субиндивидов или ветвей дендрита в криста попадают любые примеси исходного раствора (расплава). Если на растущем кристал субиндивиды не образуются, что имеет место при очень медленном росте кристалл в него могут попасть только изоморфные и эпитаксичные примеси, причем последн только при концентрации, при которой наступает эвтектическая кристаллизация.

Курский педагогический институт

Поступила 20. II. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Петров и Б. А. Калачев, Журн. физ. химии, 30, 2340, 1946.

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Письма в редакцию

CONTENTS

Experimental Methods and Techniques

Communications to the Editor

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ

Статьи, направляемые в Журнал физической химии, должны удовлетворять сл дующим требованиям:

1. Статьи должны быть изложены в наиболее сжатой форме, совместимой с ясн стью изложения, и тщательно отредактированы в рукописи.

2. Статьи, излагающие результаты работ, проведенных в учреждениях, должн обязательно иметь направление учреждения.

В конце статьи автором должно быть указано название научного учреждени в котором произведена работа.

3. Статья обязательно должна быть подписана автором, причем инициалы фамилия автора должны быть четко повторены на машинке. К статье должны быт приложены адрес автора, место его работы, № телефонов для переговоров.

4. Статьи присылаются в редакцию в двух экземплярах, четко переписанные н машинке без помарок и вставок, на одной стороне листа, через два интервала, с остав лением с левой стороны листа поля в 4 *см*. Страницы рукописи должны быть пр нумерованы по порядку, без литерных наращений (т. е. 7, 8, 9, и т. д., а не 7, 7а, 8 9, 9а, 9б, и т. д.).

5. Формулы и буквенные обозначения величин должны быть вписаны четко ясно от руки. Особенное внимание следует обращать на тщательное изображени индексов и показателей степеней. Показатели и другие надстрочные значки отме чаются скобкой‿, а подстрочные — скобкой⁀.

Необходимо делать ясное различие между заглавными и строчными буквами для чего заглавные буквы подчеркнуть снизу двумя черточками (например, O) а строчные — двумя черточками сверху (например, (o), 0 (нуль) оставлять без подчер кивания. Это особенно относится к таким буквам, как *c* и *C*, *k* и *K*, *p* и *P*, *u* и *U*, *s* и *S* *z* и *Z*, *v* и *V*, *w* и *W*. Греческие буквы нужно обводить красным карандашом.

6. Рисунки должны быть выполнены на белой бумаге или на кальке тушью. Подписи и обозначения на рисунках должны быть сделаны карандашом. В текст обязательно указать место для рисунков, вынося номер рисунка на поле. На оборот каждого рисунка должны быть поставлены фамилия автора, заглавие статьи, стра ница, к которой относится рисунок. Подписи к рисункам и фотографиям должны быть собраны на отдельном листе, прилагаемом к рукописи.

7. Следует избегать повторения одних и тех же данных в таблицах, графика и тексте статьи.

8. Места, предназначенные к набору петитом, должны быть отмечены вертикаль ной чертой на полях.

9. Ссылки на литературу должны быть собраны в конце статьи в виде списка и заключать инициалы и фамилию автора в подлиннике, название журнала, том (под черкнуть снизу), страницу и год, а для книг: инициалы и фамилию автора, точное название книги, наименование издательства, место и год издания.

В тексте ссылки на литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках. Категорически не допускаются ссылки на не опубликованные работы (кроме диссертаций). Иностранные фамилии и термины даются в тексте в русской транскрипции, а в перечне литературы — в оригинальной транскрипции.

10. Не следует употреблять сокращенных слов, кроме общепринятых (т. е., и т. п. и т. д.).

Надлежит придерживаться следующих сокращений: килограмм — *кг*; грамм — *г*; грамм-молекула — *г-мол*; милиграммолекула — *мг-мол*; метр — *м*; дециметр — *дм*; сантиметр — *см*; миллиметр — *мм*; литр — *л*; миллилитр — *мл*; квадратный сантиметр — $см^2$; кубический сантиметр — $см^3$; орто-, мета-, пара- — *о*-, *м*-, и *п*-; нормальный — *N*, децинормальный — 0,1*N*; молярный — *M*; температура кипения — т. кип.; температура плавления — т. пл.

11. Статью обязательно заканчивать формулировкой выводов. Выводы должны содержать не оглавление разделов работы, а краткое изложение ее итогов; кроме выводов представлять резюме на английском языке, которое можно писать по-русски; в этом случае перевод будет выполнен редакцией.

12. В случае представления двух или более статей одновременно необходимо указать желательный порядок их помещения.

13. Статьи, не отвечающие перечисленным требованиям, возвращаются авторам для переделки.

14. В присылаемой корректуре исправляются только типографские ошибки, никакие изменения и добавления не допускаются.

15. В случае направления автору статьи для согласования внесенных редакцией изменений сохраняется первоначальная дата поступления статьи в редакцию, но при возвращении статьи автору для серьезной переработки и исправления датой представления считается дата принятия редакцией к публикации.

16. Редакция высылает автору бесплатно 50 отдельных оттисков статьи.

Несоблюдение перечисленных условий задерживает печатание статьи.

Непринятые рукописи авторам не возвращаются.

)502 Подписано к печати 28/X-57 г. Печ. л. 19,18+1 вкл. Уч.-изд. л. 19,6
мат бумаги 70×108[1]/16. Бум. л. 7 Зак. 2037 Тираж 4075 экз.
типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 22 руб. 50 коп.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА
на журналы
АКАДЕМИИ НАУК СССР НА 1958 год

Название журнала	Количество номеров в год	Годовая подписная цена (в рублях)
Автоматика и телемеханика	12	108
Акустический журнал	4	36
Астрономический журнал	6	90
Биофизика	6	72
Биохимия	6	90
Ботанический журнал	12	180
Вестник Академии наук СССР	12	96
Вестник древней истории	4	96
Вопросы языкознания	6	72
Геохимия	8	72
Доклады Академии наук СССР (без папок)	36	360
Доклады Академии наук СССР (с 6 коленкоровыми папками с тиснением)	36	384
Журнал аналитической химии	6	72
Журнал высшей нервной деятельности им. И. П. Павлова	6	90
Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии	6	45
Журнал неорганической химии	12	270
Журнал общей биологии	6	45
Журнал общей химии	12	270
Журнал прикладной химии	12	180
Журнал технической физики	12	225
Журнал физической химии	12	270
Журнал экспериментальной и теоретической физики	12	288
Записки Всесоюзного минералогического общества	6	72
Зоологический журнал	12	180
Известия Всесоюзного географического общества	6	54
Исторический архив	6	90
Исторический архив в переплете	6	99
История СССР	6	72
Коллоидный журнал	6	72
Кристаллография	6	72
Математический сборник	12	144
Микробиология	6	72
Новая и новейшая история	6	60
Оптика и спектроскопия	12	144
Почвоведение	12	144
Приборы и техника эксперимента	6	72
Прикладная математика и механика	6	81

Название журнала	Количество номеров в год	Годовая подписная
Природа	12	8
Радиотехника и электроника	12	14
Русская литература	4	4
Советская археология	4	10
Советская этнография	6	10
Советское востоковедение	6	7
Советское государство и право	12	14
Современный Восток	12	3
Теория вероятностей и ее применения	4	4
Успехи математических наук	6	9
Успехи современной биологии	6	4
Успехи физических наук	12	14
Успехи химии	12	9
Физика металлов и металловедение	6	9
Физиологический журнал СССР им. И. М. Сеченова	12	10
Физиология растений	6	5
Энтомологическое обозрение	4	9
Известия Академии наук СССР:		
Отделение литературы и языка	6	5
Отделение технических наук	12	18
Отделение химических наук	12	12
Серия биологическая	6	7
Серия географическая	6	9
Серия геологическая	12	14
Серия геофизическая	12	14
Серия математическая	6	8
Серия физическая	12	14
Реферативный журнал, серии:		
Астрономия и геодезия	12	115
Биология (сводный том) *	24	691
География (сводный том) *	12	288
Геология (сводный том) *	12	288
Математика	12	172.
Машиностроение (сводный том) *	24	734.
Металлургия (сводный том) *	12	504
Механика	12	172.
Физика	12	360
Геофизика	12	115.
Химия (сводный том) *	24	75
Биологическая химия	24	21
Электротехника	24	48

Примечание. Серии Реферативного журнала, помеченные звездочкой, издаются од… временно как отдельными выпусками, так и в виде сводного тома. Условия подписки… отдельные выпуски Реферативного журнала имеются в проспектах «Союзпечати».

ГОДОВАЯ И ПОЛУГОДОВАЯ ПОДПИСКА
ПРИНИМАЕТСЯ В ГОРОДСКИХ ОТДЕЛАХ «СОЮЗПЕЧАТЬ», КОНТОРАХ И ОТДЕЛЕНИЯХ СВЯЗИ, В ПУНКТАХ ПОДПИСКИ И ОБЩЕСТВЕННЫМИ УПОЛНОМОЧЕННЫМИ НА ЗАВОДАХ И ФАБРИКАХ, В НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ ИНСТИТУТАХ, УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЯХ, УЧРЕЖДЕНИЯХ И ОРГАНИЗАЦИЯХ.
ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ ТАКЖЕ В МАГАЗИНАХ «АКАДЕМКНИГА», А ТАКЖЕ КОНТОРОЙ «АКАДЕМКНИГА» — МОСКВА, ПУШКИНСКАЯ УЛ., Д. 28